Série A n° 1708
N° d'ordre :
2574

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice LETORT
Ingénieur-Chimiste I. C. P.

1re THÈSE — Contribution a l'étude du mécanisme de la réaction chimique. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA VITESSE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE HOMOGÈNE DE L'ACÉTALDÉHYDE GAZEUSE.

2e THÈSE — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le - Avril 1937 devant la Commission d'examen

14 AVR 1937

MM. G. URBAIN . . . . . *Président.*
P. JOB . . . . . } *Examinateurs.*
F. PERRIN . . . . . }

PARIS (Ve)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

Série A n° 1708
N° d'ordre :
2574

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice LETORT
Ingénieur-Chimiste I. C. P.

1re THÈSE — Contribution a l'étude du mécanisme de la réaction chimique. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA VITESSE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE HOMOGÈNE DE L'ACÉTALDÉHYDE GAZEUSE.

2e THÈSE — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le - Avril 1937 devant la Commission d'examen
14 AVR 1937

MM. G. URBAIN . . . . . *Président.*
P. JOB . . . . . } *Examinateurs.*
F. PERRIN . . . . . }

PARIS (Ve)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire ..... M. MOLLIARD.

Doyen ..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires...

H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.

PROFESSEURS

G. BERTRAND	T	Chimie biologique.
M. CAULLERY	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN	T	Chimie générale.
Émile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN	T	Chimie physique.
H. ABRAHAM	T	Physique.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD	T	Physiologie végétale.
L. LAPICQUE	T	Physiologie générale.
A. COTTON	T	Recherches physiques.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles FABRY	T	Enseignement de Physique.
Charles PÉREZ	T	Zoologie.
Léon BERTRAND	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD	T	Biologie expériment.
M. GUICHARD		Chimie minérale.
Paul MONTEL	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
P. WINTREBERT	T	Anatomie et histologie comparées.
L. BLARINGHEM	T	Botanique.
O. DUBOSCQ	T	Biologie maritime.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et mécan. céleste.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY	T	Pétrographie.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH	T	Physique théorique et physique céleste.
G. BRUHAT		Physique.
E. DARMOIS		Physique.
A. DEBIERNE	T	Physique générale et radioactivité.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER		Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.
M. JAVILLIER		Chimie biologique.
L. JOLEAUD		Paléontologie
ROBERT-LÉVY	T	Physiologie comparée.
F. PICARD		Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.
M. FRÉCHET	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
E. ESCLANGON	T	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER		Physique (P. C. B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
CHRÉTIEN		Optique appliquée.
P. JOB		Chimie générale.
LABROUSTE		Physique du Globe.
PRENANT		Zoologie.
VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
BOHN		Zoologie (P. C. B.).
COMBES		Botanique (P. C. B.).
GARNIER	T	Mathématiques générales.
PÉRÈS		Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
LAUGIER		Physiologie générale.
TOUSSAINT		Technique Aéronaut.
M. CURIE		Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
GAULT		Chimie (P. C. B.).
CROZE		Recherches physiques
DUPONT	T	Théories chimiques.
LANQUINE		Géologie.
VALIRON		Mathématiques génér.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT		Zoologie (P. C. B.).
F. PERRIN		Théories physiques.
VAVON		Chimie organique.
G. DARMOIS		Calcul des probabilités et Physique mathématique.

Secrétaire ..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire ..... D. TOMBECK.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A LA MÉMOIRE DE JOSEPH THÉBAUD

Mon Grand-Père

A Monsieur le Professeur Victor HENRI

A Monsieur le Recteur Jules DUESBERG

Ce travail a été exécuté alors que j'étais assistant au laboratoire de Chimie-physique de l'Université de Liége, sous la direction de M. le Professeur Victor Henri. La haute culture scientifique qui a fait la réputation du Professeur Henri, et l'amicale bienveillance qu'il a bien voulu me témoigner m'ont été extrêmement précieuses. Qu'il veuille bien trouver ici l'hommage de ma profonde reconnaissance pour tout ce que je lui dois !

C'est pour moi un devoir que je remplis avec joie d'assurer M. le Professeur Jules Duesberg, Recteur de l'Université de Liége, de ma gratitude pour l'aide morale que j'ai reçue de lui ; sa bonté compréhensive est pour moi un exemple auquel je suis fortement attaché. Dans la personne de son Recteur, c'est aussi à l'Université de Liége que j'exprime mes remerciements pour l'accueil qu'elle m'a réservé.

Je prie M. le Professeur Georges Urbain, Membre de l'Institut, Directeur de l'Institut de Chimie de Paris, de croire à mes sentiments reconnaissants. Il m'a permis de me diriger vers la recherche scientifique et il a guidé mes premiers pas dans cette voie. Le bienfaisant intérêt qu'il m'a fait l'honneur de me manifester, m'a toujours efficacement encouragé.

Je me souviens avec plaisir et je remercie sincèrement tous ceux dont les services, les conseils, les critiques et la sympathie m'ont aidé pour accomplir ce travail. Parmi eux, je citerais Mme Henri qui voudra bien croire à mon affectueux dévouement. Je citerais aussi et j'assure de toute mon amitié M. le Docteur Paul Goldfinger, qui m'a généreusement fait profiter de ses multiples connaissances et de sa longue expérience des questions de la cinétique chimique.

J'adresse enfin mes remerciements à la Caisse Nationale des Sciences et au Patrimoine de l'Université de Liége, qui m'ont fourni l'aide matérielle qui m'a été nécessaire.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION CHIMIQUE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA VITESSE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE HOMOGÈNE DE L'ACÉTALDÉHYDE EN PHASE GAZEUSE

INTRODUCTION

LA CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES VAPEURS ORGANIQUES ; CAS DE L'ACÉTALDÉHYDE. — RAISONS, OBJET ET PLAN DE CE TRAVAIL.

I. Généralités. — Ce travail constitue une étude expérimentale, par la méthode statique, de la vitesse de décomposition thermique homogène de l'acétaldéhyde à l'état gazeux, en vue d'établir aussi précisément que possible les lois formelles de la vitesse de cette réaction, et d'en proposer une interprétation vraisemblable.

Le problème de l'acétaldéhyde a sans doute par lui-même un intérêt propre, mais c'est surtout par ce qu'il permet dans un cas relativement simple l'étude du mécanisme de la réaction chimique, qu'il a récemment fait l'objet de nombreux travaux. L'interprétation d'un cas particulier, en permettant la discussion des théories générales de la cinétique chimique, dépasse le cadre étroit du sujet étudié. On trouvera dans ce travail plusieurs exemples de ce fait : définition et détermination de l'ordre double d'une réaction, effet de traces d'oxygène qui touche au problème général de la combustion des vapeurs organiques, discussion de la théorie de Fletcher et Hinshelwood sur la pluralité distincte des états activés, discussion de la théorie « par radicaux libres ».

Nous avons exposé ailleurs (*Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques*. Collection des Actualités Scientifiques. Paris 1937, Hermann, Ed., nos 509 et 510) l'état actuel de la cinétique chimique. La question étant vaste et mal connue en France, cette monographie a été conçue pour servir d'introduction au présent travail et nous y renvoyons pour tout ce qui concerne les faits généraux de la cinétique chimique. Cette introduction nous a parue d'autant plus utile, que la théorie du mécanisme des réactions chimiques constitue un des objectifs essentiels de la chimie-physique moderne. En effet, à côté des problèmes « statiques » (préparation, propriétés et structure des molécules, équilibres chimiques, etc...) dont la résolution est parvenue à un très haut degré de perfectionnement, le processus intime de la transformation des produits chimiques reste encore très obscur ; le « second

problème de la chimie » présente encore de grandes difficultés, même pour les réactions les plus simples.

II. Le problème moderne de la décomposition thermique des vapeurs organiques. — La cinétique de la décomposition thermique homogène des substances organiques pures à l'état gazeux constitue un chapitre, particulièrement fécond et parmi les mieux élaborés, de l'étude très générale du mécanisme des réactions chimiques. On peut distinguer, dans les recherches qui ont été entreprises à ce sujet, deux orientations : l'une très ancienne suivant la méthode strictement chimique, l'autre relativement récente (1926) suivant la méthode physico-chimique.

Les chimistes font passer des vapeurs organiques dans des tubes en verre, en porcelaine ou métalliques, ou effectuent la pyrolyse dans des fioles fermées pour recueillir les produits formés, et déterminer par l'analyse chimique la nature et l'ordre d'apparition des différents produits intermédiaires et finaux de la réaction. On recherche ainsi ce que Bone, un des principaux artisans de cette méthode, appelle (1) la « marche » de la réaction, plutôt que son « mécanisme » au sens actuel du mot. A ce genre de recherches se rattachent les innombrables études, surtout développées en Amérique, sur le « cracking » des hydrocarbures (2).

L'étude de la décomposition thermique des vapeurs organiques a fait un pas de plus, voici une dizaine d'années. Bodenstein avait étudié (1894-1898) la cinétique de la décomposition thermique du gaz HI et de sa formation à partir de la vapeur d'iode et de l'hydrogène. En partie grâce à ces recherches, la théorie du mécanisme des réactions ayant fait depuis 1918 environ des progrès importants (3), Hinshelwood entreprit vers 1926 de confronter les interprétations proposées (théorie élémentaire du processus bimoléculaire, hypothèse de Lindemann) avec l'expérience dans le cas de la pyrolyse de l'acétone (4), de l'acétaldéhyde (5) et de la propionaldéhyde (6). On comprend le choix d'Hinshelwood, à cause de la facilité d'interprétation qu'offre l'état gazeux, et d'autre part parce que les gaz inorganiques d'une constitution moléculaire plus simple qui restaient à étudier, n'étaient pas nombreux, qu'ils se décomposent à des températures élevées ou bien présentent des phénomènes cinétiques compliqués.

Ces travaux, suivis de recherches analogues sur les diéthyl et diméthyl éthers et sur l'azométhane par l'école d'Hinshelwood et par Ramsperger, marquent une date essentielle dans le développement historique de la cinétique chimique. Ils permettaient de fonder la notion de « processus quasi-monomoléculaire », dont le processus bimoléculaire serait un cas particulier ; ils réhabilitaient la théorie de l'activation par collisions, qui est considérée jusqu'à présent comme l'explication la plus satisfaisante du mécanisme des réactions chimiques.

Cette voie nouvelle devait être abondamment suivie, surtout dans les pays de langue anglaise. Depuis 1926, on a étudié la cinétique d'un très grand nombre de molécules organiques soumises à la chaleur : carbures d'hydrogène,

aldéhydes, cétones, alcools, éthers, esters, halogénures et nitrites d'alkyls, amines, composés azo, composés sulfurés, etc... Pour la période de 1933 à 1936, la bibliographie que nous avons faite de ces travaux comporte plus de 70 références ([3]). Dans l'ensemble de ces recherches, on peut distinguer deux manières d'étudier le problème. On a étudié sommairement un grand nombre de substances, afin de trouver des règles d'analogie qu'on n'a d'ailleurs pas trouvées. Suivant l'autre manière, on a repris plusieurs fois et sous différents points de vue l'étude précise d'un petit nombre de réactions. Cette seconde méthode est la plus fructueuse ; la cinétique chimique est déjà suffisamment encombrée de résultats sommaires qui ne signifient pas grand-chose. Dans un domaine où les expériences sont délicates et difficilement reproductibles, c'est la répétition et le contrôle des mêmes mesures dans des laboratoires différents, qui peut le mieux fournir à la discussion théorique les bases expérimentales indispensables.

III. Décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde. — En ce qui concerne la théorie des vitesses de réactions, la pyrolyse de l'acétaldéhyde présente l'intérêt d'être *plus simple* que la décomposition thermique de la plupart des molécules organiques. En effet, CH_3CHO donne sous l'action de la chaleur un mélange équimoléculaire de CH_4 et de CO, gaz stables aux températures où l'acétaldéhyde est presque instantanément décomposée. Du point de vue pratique c'est un fait intéressant, car généralement les produits de la réaction sont plus nombreux ou décomposables thermiquement, ce qui complique l'analyse du mécanisme de la réaction. C'est sans doute pour cette raison, que la décomposition thermique de l'acétaldéhyde a été étudiée, et est encore étudiée à l'heure actuelle, dans plusieurs laboratoires spécialisés sur les problèmes de cinétique chimique (chez Hinshelwood à Oxford, chez Travers à Bristol, au laboratoire de F. O. Rice à John Hopkins University à Baltimore), et que dans ces cinq dernières années une trentaine de notes et mémoires aient été publiés à ce sujet.

Le cas de l'acétaldéhyde est intéressant d'un autre côté. L'acétaldéhyde est, comme W. A. Bone l'a montré depuis longtemps, un des produits intermédiaires essentiels de la combustion des carbures d'hydrogène, et déjà en 1905 W. A. Bone et Smith ([7]) s'intéressaient à la décomposition thermique de cette molécule, afin d'élucider le mécanisme du phénomène fondamental de *combustion des hydrocarbures*.

Enfin, nous montrerons ultérieurement que la connaissance du mécanisme de décomposition thermique de CH_3CHO constitue vraisemblablement un stade nécessaire à *l'étude de l'oxydation* de cette molécule, qui est, comme on le sait, un problème important.

IV. Etat du problème en 1933. — Avant le début de l'année 1933, époque vers laquelle nous avons entrepris ce travail, on trouve dans la littérature quelques mémoires se rapportant au problème étudié.

En 1902 Ipatyew ([8]) signale, sans plus de détails, que l'acétaldéhyde se décompose thermiquement en CO et CH_4.

En 1905, Bone et Smith ([7]) décomposent thermiquement l'acétaldéhyde gazeuse dans une fiole en porcelaine glacée ou en verre borosilicaté. Quelle que soit la nature de la paroi, pour 350° et 400°C, le gaz de la réaction est un mélange équimoléculaire de CH_4 et de CO. Pour 600°C et 800°C, il y a présence d'hydrogène et de carbone déposé, que les auteurs attribuent à la décomposition thermique du méthane naissant. A propos de ce travail il faut signaler un fait curieux ; les vitesses relatives de décomposition, qu'on peut calculer à partir des quelques mesures de vitesse que Bone et Smith ont publiées, montrent que la réaction est beaucoup plus rapide à 400°C qu'à 600°C (*). Ceci tient vraisemblablement à ce qu'on n'a pas pris de précautions particulières pour assurer une excellente étanchéité de l'appareil et que, de ce fait, la réaction a été fortement accélérée aux basses températures par l'oxygène de l'air ([15]). L'ordre de réaction très élevé qu'on peut calculer confirme cette explication.

Nous ne signalerons pas d'autres travaux, où la pyrolyse a été faite de façon hétérogène (sur platine, alumine, etc...).

En 1926, Hinshelwood et Hutchinson ([5]) entreprennent l'étude physico-chimique systématique de la vitesse de la réaction. La pyrolyse est effectuée dans une fiole en quartz, maintenue à température constante entre 430°C et 592°C, pour des pressions variant de quelques centimètres de mercure à la pression atmosphérique. La vitesse de la réaction est suivie en mesurant sur un manomètre à mercure l'augmentation de pression en fonction de temps. Les résultats de ce travail peuvent s'énumérer comme suit :

1° Stœchiométriquement la réaction se fait suivant l'équation : $CH_3CHO = CH_4 + CO$. La pression se trouve doublée en fin d'expérience.

2° La réaction est pratiquement homogène.

3° La vitesse n'est pas influencée par les produits de la réaction.

4° Chaque expérience, prise séparément, est convenablement représentable par l'ordre 2. Cependant pour une réaction d'ordre 2, la courbe $\frac{1}{t_{50}} = f(p_0)$, (où t_{50} représente le temps nécessaire pour décomposer 50 % de la quantité initiale et p_0 la pression initiale), doit être une droite passant par l'origine des coordonnées. On obtient expérimentalement une droite, mais qui ne passe pas par le point zéro. Ceci doit tenir, présument les auteurs, à l'existence d'une réaction d'ordre 1, devenant prépondérante aux basses pressions.

5° L'énergie d'activation est de 45,5 K cal.

6° Le nombre de molécules réagissant par seconde et par centimètre cube,

---

(*) Pour des pressions initiales comprises entre 750 et 880 mm. Hg à 400°C, il se décompose environ 17 % de la substance initiale en 1 minute ; à 600°C il se décompose seulement 3,7 % dans le même temps.

étant expérimentalement égal à $7,3.10^{16}$ pour 800°K et 760 mm. Hg, on calcule pour ces mêmes conditions par la théorie élémentaire de la réaction bimoléculaire ([3]) : $4,3.10^{16}$.

Hinshelwood et Hutchinson concluent que la pyrolyse de CH_3CHO gazeuse rentre très exactement dans le cadre de la théorie des réactions bimoléculaires ([3]), et proposent pour la décomposition le mécanisme très simple : $2CH_3CHO \rightarrow 2CH_4 + 2CO$.

En 1927, Hinshelwood et Askey ([9]) soulignent le caractère bimoléculaire de cette réaction en étudiant parallèlement l'influence de l'hydrogène [gaz chimiquement inerte dans ces conditions] sur la décomposition thermique des aldéhydes acétique et propionique, ce dernier corps se décomposant, comme Hinshelwood et Thomson l'avaient précédemment montré ([6]), suivant un processus monomoléculaire. Les auteurs montrent que l'hydrogène maintient l'ordre 1 pour les basses pressions dans le cas de la propionaldéhyde, et confirme de ce fait un des tests essentiels de la réaction monomoléculaire ([3]). Dans le cas de l'aldéhyde acétique l'action est nettement différente ; quelle que soit la concentration de ce gaz, l'hydrogène accélère uniformément la décomposition. Hinshelwood et Fletcher ([11]) ont confirmé ce résultat. L'azote a une action analogue (Hinshelwood et Askey ([10])).

En 1928, Kassel ([12]) discute théoriquement les résultats d'Hinshelwood et Hutchinson, et en 1930, cet auteur ([13]) reprend l'étude expérimentale, par la méthode manométrique dans une fiole en quartz ou en Pyrex, entre 447°C et 517°C, et pour des pressions variant de 0,9 mm. à 1150 mm. de mercure. Expérimentalement, les conclusions sont les suivantes :

1° La réaction est homogène. Elle est insensible à l'augmentation de la surface et à la nature de celle-ci.

2° Chaque expérience prise séparément est d'ordre 2.

3° L'ordre de la réaction en fonction des pressions initiales est 5/3 (*).

En définitive, Kassel conclut que la réaction n'est ni bimoléculaire, ni monomoléculaire, mais d'un caractère complexe. Il croit nécessaire de supposer l'intervention de radicaux libres, pour expliquer la valeur fractionnaire de l'ordre.

Nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement sur les travaux de Hinshelwood et de Kassel. De même nous citerons, analyserons et discuterons les différents travaux, parus depuis janvier 1933 au fur et à mesure du développement de notre sujet.

V. Objet et plan de l'exposé. — Hinshelwood et Hutchinson interprétaient la réaction comme un processus simple bimoléculaire ; Kassel concluait à un mécanisme complexe, d'ailleurs inconnu. D'autre part, les mesures faites restaient assez sommaires. Il était donc nécessaire de reprendre l'étude expérimentale. C'est l'objet de ce travail.

(*) Pour la justification des ordres fractionnaires, voir ([3]) et ([14]).

Nous nous sommes fortement attachés dans cette étude, à décrire le phénomène d'une façon *précise*.

Nous exposerons d'abord (chap. I) la purification de l'acétaldéhyde employée et la technique de l'étude de la vitesse des réactions en phase gazeuse. Nous discuterons au chapitre II la validité de l'application de cette méthode au cas de l'acétaldéhyde.

Dans le chapitre III, nous décrirons la méthode de détermination de *deux ordres* que nous avons définis pour la même réaction. La représentation de toutes nos expériences est basée sur ce procédé, qui semble d'un intérêt général.

Nos résultats (ordres, lois cinétiques formelles, énergie d'activation) sont donnés aux chapitres IV et V. Nous montrerons, à ce sujet, que les divergences entre tous les résultats publiés sur le problème de l'acétaldéhyde ne sont qu'apparentes.

L'influence retardatrice des produits de la réaction sur la vitesse est décrite au chapitre VI. Elle fournit une explication satisfaisante de l'existence d'un ordre double pour la réaction.

Le chapitre VII traite de l'influence des traces d'oxygène sur la vitesse de la réaction étudiée. Cette étude constitue l'amorce d'une nouvelle recherche que nous poursuivons. Il était nécessaire d'exposer ces résultats dans ce travail, car ce phénomène que nous avons découvert pose pour la réaction thermique pure, du point de vue de la technique expérimentale, une question essentielle à laquelle il fallait absolument répondre.

Dans les derniers chapitres (VIII et IX) nous discuterons du mécanisme de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. A. Bone. — *Rapport du 5e Conseil Solvay de Chimie*, **1935**, p. 158.

(2) Hurd. — *Pyrolisis of Carbon Compounds*, New-York, **1929**.
Egloff, Schaad et Lowry. — *J. Physic. Chemistry* (34), **1930**, p. 1617.
Sachanen et Tilicheyev. — « *Chemistry and Technology of Cracking* ». New-York, **1932**.

(3) Letort. — *Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques*. Coll. Actual. Scient. nos 509 et 510, **1937**.

(4) Hinshelwood et Hutchinson. — *Proc. Roy. Soc.* (A 111) **1923**, p. 245.

(5) Hinshelwood et Hutchinson. — *Proc. Roy. Soc.* (A 111) **1926**, p. 380.

(6) Hinshelwood et Thomson. — *Proc. Roy. Soc.* (A 111) **1926**, p. 221.

(7) W. A. Bone et Smith. — *J. Chem. Soc.* (77), **1905**, p. 910.

(8) Ipatyew. — *Ber. Chem. Gesell.* (35), **1902**, p. 1049.

(9) Hinshelwood et Askey. — *Proc. Roy. Soc.* (A 116) **1926**, p. 163.

(10) Hinshelwood et Askey. — *Proc. Roy. Soc.* (A 128), **1930**, p. 88.

(11) Hinshelwood et Fletcher. — *Trans. Far. Soc.* (30), **1934**, p. 614.

(12) Kassel. — *J. Am. Chem. Soc.* (50), **1928**, p. 1344.

(13) Kassel. — *J. Phys. Chemistry* (34), **1930**, p. 1165.

(14) Voir chap. III.

(15) Voir chap. VII.

CHAPITRE I

TECHNIQUE DES EXPÉRIENCES

I. Appareil de décomposition thermique. — L'appareil servant à mesurer la vitesse de décomposition thermique d'un gaz qui réagit avec une variation de volume bien définie, est simple en principe. Il est représenté par la figure 1.

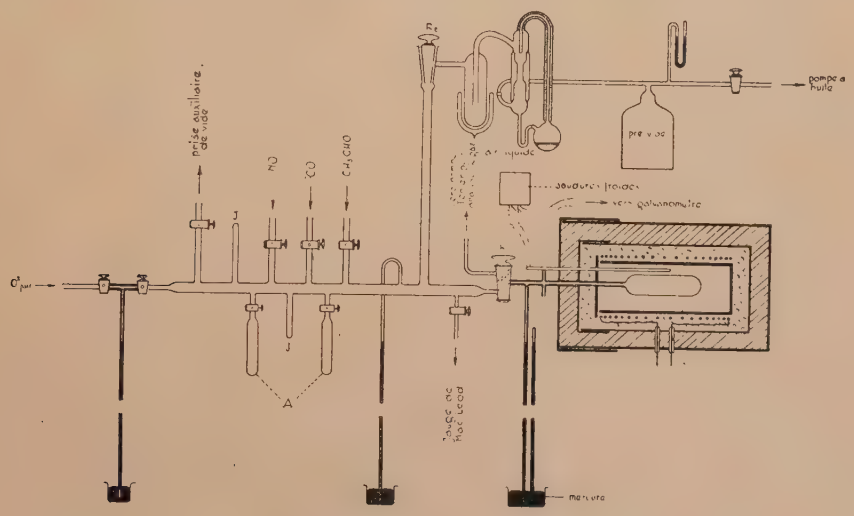


Fig. 1

Une fiole en quartz, reliée à un manomètre à mercure, est placée dans un four à température constante dans l'espace et dans le temps. Le montage est fait de façon à réduire autant que possible l'« *espace mort* » de la fiole, c'est-à-dire le volume extérieur au four.

Notre fiole a été prise dans un tube en quartz de 4 cm. de diamètre intérieur. Elle est longue de 15 cm. et fermée aux extrémités par deux demi-sphères assez régulières. La surface intérieure calculée est de 190 cm^2 environ ; le volume mesuré de 170 cm^3. Le rapport surface/volume est donc voisin de 1,1 (en cm^{-1}).

L'ajutage de quartz de la fiole, le tube d'accès en verre et le manomètre sont de petit diamètre intérieur ; le joint reliant la partie en quartz à la partie en verre est plat. L'« espace mort » variait de 0,7 à 1,6 cm^3, suivant que la hauteur du mercure dans le manomètre indiquait une pression dans la fiole de 0 à 500 mm.Hg.

A partir du robinet R fermant la chambre de réaction, l'appareil entièrement construit en verre, est constitué par une « rampe » sur laquelle débouchent la conduite d'aspiration, un mano-

mètre ordinaire, une jauge de Mac Leod (permettant de lire facilement 10^{-5} mm.Hg), des canalisations amenant les gaz nécessaires, des ajutages J permettant d'aménager de nouvelles canalisations et enfin des ampoules utiles pour condenser à basse température les gaz résiduaires. Une pipette en tube capillaire de 1 mm. de diamètre intérieur, permettait d'introduire commodément de très petites quantités d'oxygène. Une relation empirique donnait en fonction de la pression dans la pipette, la pression de l'oxygène (d'ailleurs mesurable à la jauge de Mac Leod), détendu dans l'appareil ([5]).

Afin de faciliter l'évacuation, le diamètre de la rampe et des canalisations qui s'y rattachent est suffisamment large (15 mm.). L'évacuation est assurée par une trompe à vapeur de mercure fonctionnant sous un pré-vide de 0,1 à 0,5 mm.Hg (pompe à pallettes), séparée de la rampe par un piège plongé dans l'oxygène liquide.

Etant donné l'influence considérable des traces d'air sur l'allure de la réaction ([5]), il était absolument nécessaire d'avoir une excellente étanchéité de l'appareil. Les plus grandes précautions ont été prises à ce sujet et, au cours de nos expériences, nous avons perpétuellement fait des essais permettant de vérifier que cette condition indispensable était vérifiée. L'appareil en ordre de marche ayant été évacué à 10^{-5} mm. Hg et la fiole de quartz ayant été débarrassée de la majeure partie des gaz adsorbés, une semaine plus tard la pression (due à un gaz partiellement condensable à — 183°C) dans tout l'appareil reste de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mm. Hg. L'allure non linéaire de l'augmentation de pression en fonction du temps excluait la possibilité d'une entrée d'air (*). Nous ferons la preuve ([5]) que, dans ces conditions, la contamination par l'oxygène de la réaction thermique n'est plus à craindre.

II. Le four. — Le four est formé de 3 enveloppes cylindriques et concentriques, fermées à un bout par un fond, à l'autre par un couvercle, et séparées par un bourrage isolant de terre de Kieselghur. La chambre intérieure est un bain à air chaud, constituée par un cylindre de fer ayant 7 mm. de paroi. Cette masse métallique forme un volant thermique suffisant pour éviter l'emploi d'un système thermostatique dans des expériences de courte durée (1,4 heure). Ce cylindre est recouvert de feuilles d'amiante, sur lesquelles est enroulé un fil de nichrome (résistance 14 ohms) servant au chauffage. Cet enroulement, resserré aux extrémités, a été disposé empiriquement de façon à obtenir dans la chambre une température uniforme.

La différence maxima de température d'un point à un autre de la région utile du four était un peu inférieure à 1°C.

III. Détermination de la température. — La température du four est déterminée à l'aide d'un thermocouple Platine-Platine rhodié dont la soudure chaude est située au milieu et contre la paroi de la fiole en quartz. La f. e. m. du thermocouple est mesurée par la méthode d'opposition aménagée, comme l'indique la figure 2, pour la détermination des faibles f. e. m.

W est une pile étalon Weston ; E un électromètre de Lippmann ; Ac un accumulateur à son palier de décharge ; R_1 une résistance fixe et R_2 une résistance réglable, peu sensibles aux varia-

(*) Donnons un exemple précis. Deux heures après l'évacuation la pression était de $2,7\ 10^{-4}$ mm.Hg puis successivement, au bout de 24 H. $1,8\ 10^{-3}$; après 3 jours $3,4\ 10^{-3}$; après 5 jours $4,2\ 10^{-3}$ et, enfin après 7 jours $5,3\ 10^{-3}$. Les ampoules A étant plongées dans l'oxygène liquide, la pression diminuait à 2.10^{-3} mm.Hg.

tions de température ; r_1 et r_2 sont des ponts à corde de fil calibré ; c_1 et c_2 des curseurs ; g les godets d'un interrupteur à mercure; G un galvanomètre Chauvin et Arnoux à cadre mobile avec suspension à la Cardan ; Th est le thermo-couple. Le miroir concave du galvanomètre est éclairé par un filament vertical très lumineux d'une petite lampe électrique d'automobile ; le filament donne une image nette large de 5 millimètres, sur une échelle en papier millimétré placé à 4 mètres. Sur une fente placée devant la lampe est posé un croisillon de fil de 0,01 mm. de diamètre dont l'image se dessine nettement sur le spot. Le galvanomètre étant mis en court-circuit, on règle la résistance R_2 (réglage sommaire) et la résistance r_2 (réglage fin) de façon que la différence de potentiel de l'élément Weston s'établisse entre A et B. Les valeurs de résistance R_1 (1400 ω) et R_2 (aux environs de 1400 ω) sont choisis pour que la différence de potentiel sur la règle

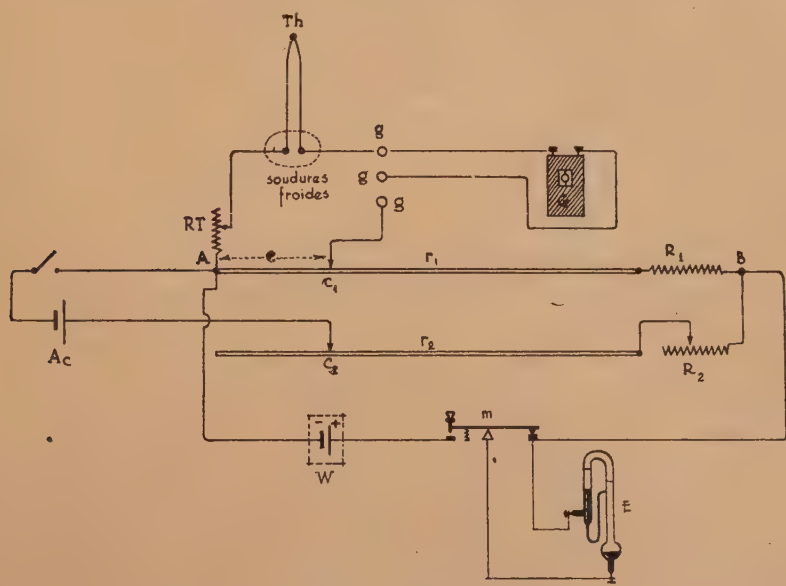


Fig. 2.

r_1 soit de 7 millivolts. Le circuit AWEB étant ouvert et le circuit AThGB fermé, on règle le curseur c_1 de façon à compenser exactement la f. e. m. de la thermopile. La position du curseur c_1 sur la règle r_1 (longueur de fil L) est une mesure de la température du four. La résistance RT (250 ohms) est réglée, au-dessous de la valeur de la résistance critique du galvanomètre, pour faire varier la sensibilité du galvanomètre ; généralement dans nos mesures 1°C correspondait à un déplacement de 5 centimètres environ du spot lumineux sur l'échelle.

Le thermocouple a été étalonné (courbe L = f(T°C)) sur ce montage, par détermination du point de fusion de la glace, du point d'ébullition de l'eau et des points de cristallisation des substances suivantes de pureté garantie ; Etain (232°C), Cadmium (321°C), Plomb (327,5°C) Bichromate de potassium (397,5°C), Zinc (419,5°C), Antimoine (630,5°C), Chlorure de potassium (770°C). Cet étalonnage a été recoupé par comparaison du thermocouple considéré avec un thermocouple platine-platine rhénium étalonné (Edelmetallelement H2 Siebert). Nous disposions ainsi d'une trentaine de points permettant de tracer entre 0°C et 770°C, une courbe L_{mm} = f(T°C) très régulière : le plus mauvais point s'écartait d'un peu plus d'un degré centigrade de la courbe adoptée.

Les soudures froides du thermocouple étaient enfermées dans des tubes de verre étanches plongeant dans un bac calorifugé rempli d'eau. La température des soudures froides a été maintenue à 20°C, pendant l'étalonnage. Etant donné que cette température, constante à 0,2°C près pendant la durée d'une séance de travail, varie dans le temps avec la température ambiante, toutes les lectures de température pendant nos expériences ont été ramenées à la condition d'étalonnage par une formule déterminée empiriquement [$L(20°c) = L(\theta°c)[\theta - 20]\cdot 0,5$, L étant exprimé en millimètres], reconnue valable pour toute température du four comprise entre 300° et 600°C et pour toute valeur de θ comprise entre 10 et 30°C.

IV. Système thermostatique. — Pour étudier convenablement la vitesse d'une réaction il est essentiel de maintenir la température constante (*). Aux environs de 500°C, ce réglage, à moins de 1°C près, entraîne quelques difficultés.

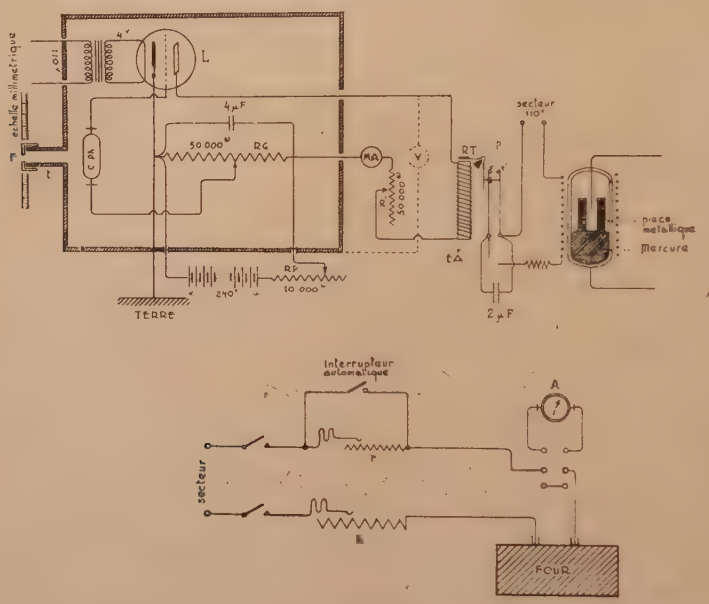


Fig. 3.

Le système thermostatique que nous avons employé nous a permis cependant de réaliser cette condition et, avec quelques perfectionnements, d'atteindre une constance de la température de ± 0,1°C. Ce système est essentiellement constitué d'un interrupteur automatique, faisant varier l'intensité du courant du chauffage, commandé par l'action du spot du galvanomètre sur une cellule photoélectrique (voir fig. 3).

La résistance *r* est réglée de manière qu'elle détermine une variation de 0,2 Amp. environ dans l'intensité du courant du chauffage, suivant qu'elle est mise en circuit ou court-circuitée par l'interrupteur automatique. La résistance R est réglée de façon que l'intensité nécessaire (2 à 3 Amp.) pour maintenir le four à la température désirée soit approximativement

(*) Pour nos expériences, une augmentation de 1°C de la température multiplie par 1,5 env. la vitesse de la réaction.

de 0,1 ampère inférieure ou supérieure à l'intensité maxima ou minima qui traverse le circuit de chauffage.

Le thermorégulateur (**) comprend essentiellement : 1) une lampe triode L (lampe Sator NRA à chauffage indirect) ; 2) une cellule photoélectrique CPh (cellule Presler Cäsopress Spezial II à couche alcaline remplie de gaz inerte) montée sur le circuit grille ; 3) l'enroulement EA d'un relai téléphonique Siemens monté sur le circuit plaque. La cellule est enfermée dans une boîte métallique percée d'une fente F de 2 mm. de largeur. La fente est placée immédiatement au-dessous de l'échelle millimétrée sur laquelle se déplace le spot du galvanomètre.

Dans l'obscurité, l'intensité du circuit grille (lue au milliampèremètre MA) est aux environs de 2,5 milli. L'influence du rayon lumineux (spot du galvanomètre) sur la photocellule se traduit par une augmentation, aux environs de 4,5 milli., de cette intensité. Cette variation suffit pour faire basculer le cavalier *p* du relai téléphonique ; le contact *cc'* se trouve coupé, ce qui détermine, par l'intermédiaire du relai à mercure RHg, la mise en régime de l'intensité minima dans le circuit du chauffage du four. La température du four s'abaissant légèrement, le spot se déplace de quelques millimètres sur l'échelle. Dès que la fente n'est plus éclairée, le système thermostatique réagit dans le sens inverse du sens précédent ; le courant du chauffage est à son intensité maxima jusqu'à ce que le spot vienne éclairer la photocellule. Ces variations périodiques de l'intensité du courant de chauffage se faisaient de 10 en 10 minutes environ.

Ce système thermostatique peut permettre de maintenir une température constante pendant des mois, du moins si les variations de tension du secteur alimentant le four restent inférieures à 5 volts. Il présente cependant des inconvénients ; il met en œuvre des pièces délicates et coûteuses ; le relai téléphonique fonctionne à sa limite inférieure de sensibilité, de telle sorte qu'il suffit d'une cause minime pour le dérégler ; la sensibilité de la cellule photoélectrique diminue sensiblement avec le temps. En définitive, il faut répéter assez souvent un réglage qui est délicat et fastidieux.

L'amplitude du déplacement du spot sur l'échelle, est une mesure de la variation de température au cours d'une expérience. Pour nos premières expériences la variation de température était environ de 1°C entre 300 et 700°C. Notre montage s'étant amélioré, cette variation a été diminuée aux environs de 0,2°C. Dans les meilleurs cas, le déplacement maximum du spot était de 5 mm. pendant une expérience ; ceci représente une variation de température de 0,1°C, puisque la sensibilité du galvanomètre était réglée pour que 1°C corresponde à un déplacement de 5 cm. du spot sur l'échelle.

V. Préparation de l'acétaldéhyde débarrassée d'oxygène. — Après avoir effectué les premières séries de mesures, nous avons pu déceler l'extrême sensibilité de la vitesse de réaction aux traces d'air. Un volume d'oxygène dans 100 000 volumes d'acétaldéhyde gazeuse suffit pour doubler la vitesse initiale de la réaction ([5]). Il était donc nécessaire, d'une part de perfectionner l'étanchéité et l'évacuation de l'appareil, d'autre part de préparer de l'acétaldéhyde pure et complètement débarrassée d'air. L'acétaldéhyde utilisée a été préparée par dépolymérisation de la paraldéhyde purifiée ; ce produit a été rectifié par distillation et débarrassé d'air dissous par une série de distillations dans le haut vide.

(**) Nous remercions sincèrement M. Guében, Professeur à l'Université de Liége, auquel nous devons le plan de ce montage.

A. — Préparation de l'acétaldéhyde

La « paraldéhyde purissim. Merk D. A. B. 6 », est congelée vers — 10°C, en agitant jusqu'à ce qu'on obtienne une bouillie consistante qui est essorée à 0°C. La fraction cristallisée est recueillie et séchée sur SO_4Na_2 anhydre. L'opération a été répétée trois fois. Le point de fusion (méthode du tube capillaire) était 11,8°C pour le produit initial, puis successivement 12,3°C, 12,5°C et enfin 12,5°C pour le produit final. On trouve dans la littérature pour ce point de fusion 12,5°C [1]. La paraldéhyde pure a été dépolymérisée suivant la méthode classique en chauffant doucement le produit en présence d'une trace de SO_4H_2 concentré pur, dans un appareil de distillation à joints rodés.

B. — Rectification de l'acétaldéhyde

Etant donné le bas point d'ébullition de l'acétaldéhyde, il est nécessaire pour obtenir un fractionnement convenable que la colonne de rectification soit dans une atmosphère nettement plus froide que la température ordinaire. Nous avons construit le dispositif représenté par la figure 4. L'air aspiré par la trompe à eau et refroidi dans un serpentin de cuivre plongé dans l'oxygène liquide, crée dans le manchon une atmosphère dont la température, surveillée au ther-

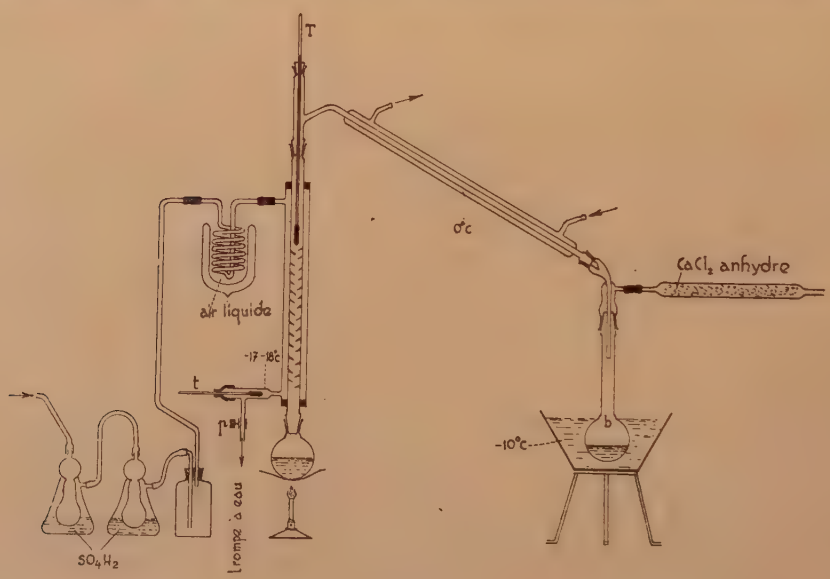


Fig. 4.

momètre *t*, a été maintenue entre —17°C et —18°C, grâce à un réglage convenable de la pince *p*. Afin que le serpentin ne soit pas rapidement obstrué par la glace, l'air aspiré doit être desséché par l'acide sulfurique. La quasi totalité du produit a distillé à 20,1°C, pour 757 mm. Hg. On trouve dans les tables de constante [2], 20,2°C pour 760 mm. Hg. Un « cœur » de distillation a été recueilli. Un spectre d'absorption de ce produit à l'état gazeux, ne révèle pas l'existence de traces de SO_2, qui ultérieurement pourraient accélérer la polymérisation.

C. — Elimination de l'air dissous dans l'acétaldéhyde

Pour débarrasser le produit de l'air dissous (et éventuellement des traces d'acide acétique), nous avons construit l'appareil entièrement en verre représenté à la figure 5.

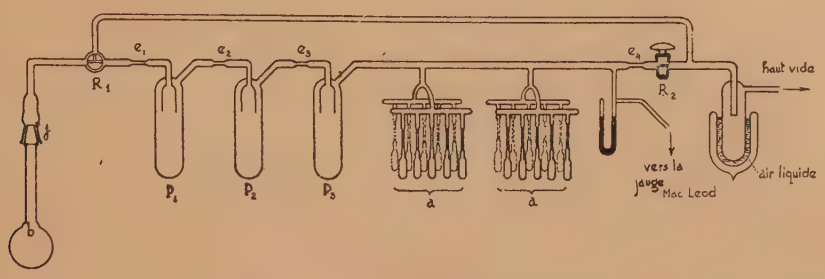


Fig. 5.

Les canalisations sont assez larges (10 mm. de diamètre intérieur) de manière à faciliter l'évacuation. L'appareil a été entièrement lavé à NO_3H fumant, à l'eau distillée, à la vapeur d'eau et séché. Avant l'usage, l'étanchéité de l'appareil a été soigneusement contrôlée. L'appareil étant évacué jusqu'à 10^{-5} mm. et le robinet R_1 étant fermé, le ballon *b* est adapté au point rodé *j* immédiatement après la fin de la distillation précédente, et refroidi vers — 80°C. En réchauffant le ballon à la température du laboratoire (évacuation coupée), et en le refroidissant (évacuation ouverte), plusieurs fois de suite, on débarrasse l'acétaldéhyde de la plus grosse partie de l'air dissous. L'évacuation sur le ballon *b* étant coupée, on ouvre R_2 de façon que les pièges P communiquent avec la trompe à diffusion ; le robinet R_2 restera désormais ouvert jusqu'au scellage de l'étranglement e_4. On tourne alors le robinet R_1 pour mettre *b* en communication avec P_1 ; on maintient le ballon *b* vers — 10°C et le piège P_1 à — 80°C. La distillation se fait lentement de *b* dans P_1 ; quand il ne reste plus que quelques centimètres cubes à distiller, l'étranglement e_1 est fermé au chalumeau. Cette opération est répétée en distillant lentement de P_1 dans P_2, puis de P_2 dans P_3, les étranglements e_2 et e_3 étant successivement fermés au chalumeau. Pour l'utilisation du produit, il est commode de le répartir en petites quantités. L'étranglement e_4 étant scellé, on opère la distillation en vase clos en condensant 5 cm³ environ dans chacune des ampoules *a* ; l'ampoule remplie est scellée et détachée de l'appareil. A différents moments de cette opération, et en particulier après chaque scellage, nous nous sommes assurés, grâce à la jauge de Mac Leod (l'acétaldéhyde étant momentanément refroidie dans l'air liquide), qu'aucune rentrée d'air n'ait eu lieu ; la pression indiquée est restée inférieure à 10^{-4} mm. Hg pendant toute l'opération.

Dans ces manipulations il faut éviter l'emploi de très basses températures (oxygène liquide), ou du moins le limiter à quelques minutes. Nous avons en effet remarqué qu'un séjour prolongé de l'acétaldéhyde à ces températures entraîne la formation d'un *polymère nouveau* solide, à texture spongieuse, que nous croyons avoir observé pour la première fois et que nous avons décrit [3]. Les résultats sur la cinétique de la décomposition thermique permettent d'assurer que l'acétaldéhyde préparée était complètement débarrassée d'oxygène [5]. Au moment de cette préparation, nous avons essayé de nous assurer de ce fait en brisant une des ampoules, contenant un centimètre cube environ d'acétaldéhyde, dans un vase en Pyrex scellé au chalumeau et contenant 25 cm³ environ d'eau bidistillée rigoureusement débarrassée d'air. Dans cette eau, une petite quantité de Rouge Congo avait été dissoute avant de briser l'ampoule. L'acétaldéhyde s'est dissoute sans qu'il apparaisse une trace de la coloration bleue caractéristique de l'acide acétique.

D. — Introduction a l'abri de l'air de l'acétaldéhyde dans l'appareil de décomposition thermique

L'appareil utilisé est représenté par la figure 6. Les robinets r_1, r_2, R et les joints rôdés B et j sont sous garde de mercure. L'ampoule lavée et séchée extérieurement, est placée dans le tube vertical TH dont le diamètre est de 2 mm. plus grand que celui de l'ampoule ; la tige fine de l'ampoule se trouve en face de l'ouverture du tube TV. Le bouchon rôdé B étant mis en place, on fait une évacuation prolongée sous un vide de 10^{-5} mm. Hg. Le robinet r_1 est fermé et la tige de l'ampoule est brisée à l'aide du marteau m. Constitué par une enveloppe de verre contenant un noyau de fer et munie d'une tige robuste de verre plein largement aplatie au bout, ce marteau est mû par un électro-aimant coulissant sur le tube TV.

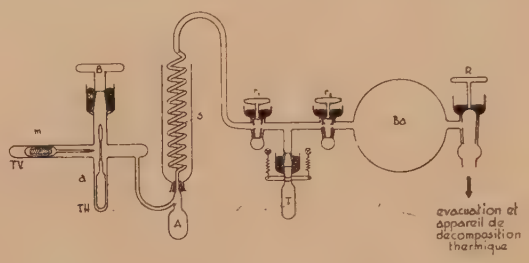


Fig. 6.

L'acétaldéhyde est alors complètement transvasée par condensation à — 80°C, dans l'ampoule A. Afin d'éliminer les traces de paraldéhyde qui peuvent se former pendant la conservation du produit (*), l'acétaldéhyde est redistillée une dernière fois avant d'être utilisée. On ferme le robinet r_2 et on ouvre r_1 ; la spirale S est refroidie à — 10°C environ par une saumure glacée ; l'ampoule A est maintenue vers 0°C ; le tube détachable préalablement nettoyé est refroidi à — 80°C. On condense ainsi 0,5 à 2 cm³ d'aétaldéhyde, qui sont consommés par les expériences dans les 48 heures. Avant chaque expérience, la quantité nécessaire du produit est vaporisée dans le ballon Ba.

VI. Préparation de l'oxygéne. - L'oxygène est préparé par électolyse d'une solution aqueuse à 10 % de soude, dans un électrolyseur à deux branches. Afin d'éliminer la petite quantité probable d'hydrogène, ce gaz desséché grossièrement sur $CaCl_2$ anhydre, passe à travers un tube de quartz de 0,5 cm. de diamètre rempli d'amiante palladiée, et chauffé électriquement vers 400°C sur 15 cm. de sa longueur. L'oxygène est enfin complètement desséché dans un petit barbotteur à SO_4H_2 concentré, et à travers un piège refroidi à — 180°C. L'appareil est évacué d'air avant la préparation.

VII. Préparation de l'oxyde de carbone privé d'oxygène. - Pour étudier l'influence des produits de la réaction sur la vitesse, et discriminer le rôle du CO du rôle de CH_4, il était nécessaire de préparer de l'oxyde de carbone complètement débarrassé de l'oxygène dont on connaît l'action perturbatrice. L'oxyde de carbone est préparé, dans un appareil entièrement en verre, par action de SO_4H_2 pur à 66°B sur le formiate de potassium sec et purifié par recristallisation. L'usage des réactifs précédents, sans tension de vapeur, facilite l'évacuation complète

(*) Quoique l'acétaldéhyde préparée semble très pure et débarrassée de tous catalyseurs de polymérisation, quoique la paroi des ampoules où elle a été conservée ait été préalablement « insolubilisée » à la vapeur d'eau, quelques-unes des dernières ampoules utilisées contenaient de très faibles quantités de paraldéhyde qui se présentaient sous l'aspect d'une fine pellicule grasse uniformément répartie sur la paroi de l'ampoule. Ceci montre une fois de plus l'influence catalysante du verre dans la polymérisation.

sous haut vide de l'air hors de l'appareil. En outre du CO, la réaction donne naissance à de l'eau qui se condense dans un piège refroidi vers — 80°C, et à de petites quantités de SO_2 et CO_2 qui sont complètement condensées dans un piège refroidi à — 180°C.

VIII. Analyse des gaz de réaction. — Nous avons employé la microburette de CHRISTIANSEN ([4]). Cette méthode a l'avantage de toutes les méthodes microanalytiques ; elle permet des déterminations précises sur une très faible quantité de matière (2 à 3 mm^3 aux conditions normales), et elle est très rapide. La microburette ne comprenant aucun robinet, permet d'éliminer tous les inconvénients des méthodes usuelles de la macroanalyse. Il y a donc avantage à l'utiliser même quand on dispose de quantités notables de gaz. Entre nos mains la précision des mesures était en moyenne de 0,35 % (en volume) (*).

BIBLIOGRAPHIE

([1]) Tables LANDOLT BORNSTEIN. — Vol I, **1923**, p. 374.
([2]) Tables LANDOLT BORNSTEIN. — Vol. I, **1923**, p. 366.
([3]) M. LETORT. — *C. R.* (202), **1936**, p. 767.
([4]) CHRISTIANSEN. — *J. Am. chem. Soc.* (47), **1925**, p. 109.
([5]) Voir chap. VII.

(*) D'après CHRISTIANSEN on atteindrait, avec de l'habitude, une précision de 0.1 %.

CHAPITRE II

JUSTIFICATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE EMPLOYÉE (PART HÉTÉROGÈNE DE LA RÉACTION)

La première question qui se pose pour l'étude cinétique d'une réaction, est de savoir si cette réaction est homogène ou hétérogène. Plus précisément puisque il n'existe pas de réaction rigoureusement homogène, il faut connaître la part hétérogène de la réaction.

1. Premières observations : Hinshelwood et collaborateurs, Kassel. — En 1926, Hinshelwood et Hutchinson (1) ont étudié la réaction dans trois vases différents en quartz fondu. Pour les deux températures considérées (464°C et 518°C), la vitesse est sensiblement la même quel que soit le vase employé. En augmentant à l'aide de quartz pulvérisé de 20 fois environ le rapport surface/volume pour deux de ces vases, on augmente la vitesse de 30 0/0 environ. On peut calculer facilement de ce résultat, que la part hétérogène de la réaction dans un vase vide est de l'ordre de 1 à 2 % de la réaction totale, c'est-à-dire négligeable.

En 1930, Kassel (2) confirme cette conclusion en expérimentant, à 467°C, dans un vase vide en quartz fondu, et dans un vase en verre Pyrex rempli de tubes du même verre dont le rapport surface/volume est environ 6 fois plus grand. La vitesse est sensiblement la même dans les deux vases. Elle paraît donc indépendante non seulement des dimensions de la surface, mais encore de sa nature.

En 1933, Fletcher et Hinshelwood (3) augmentent 4 fois environ le rapport surface/volume d'une fiole de réaction en quartz, par introduction de tubes en quartz. Pour la température de 564°C, à laquelle ces auteurs ont expérimenté, on observe que l'augmentation du rapport surface/volume :

1) diminue la valeur du point final (*) de la réaction, ce qui marque l'apparition d'une réaction de condensation ;

2) abaisse légèrement la vitesse de la réaction, quelle que soit la pression.

(*) On appelle point final de la réaction le rapport p_∞ / p_0 de la pression en fin d'expérience à la pression initiale. Pour l'acétaldéhyde qui donne naissance à mélange équimoléculaire d'oxyde de carbone et de méthane, et pour une fiole de réaction sans « espace mort », ce rapport est égal à 2.

II. Observations personnelles. — En 1934, nous avons montré ([4]) que si la paroi de la fiole de réaction est débarrassée, par « dégazage » ou par lavage à l'acide nitrique fumant, des gaz qu'elle retient par adsorption, la vitesse observée devient très sensiblement plus grande que dans une fiole ayant déjà servi aux expériences. On observe également dans ces conditions, l'apparition d'une réaction de condensation. Nous donnerons ultérieurement (p. 39) le détail de nos observations. Il suffit d'ailleurs d'une seule expérience en présence d'une paroi « propre », pour que les résultats ultérieurs restent sensiblement les mêmes. L'empoisonnement de la surface se fait donc très rapidement, mais il n'est justifié de considérer la réaction comme pratiquement indépendante de la paroi, que pour *une paroi « empoisonnée »*, c'est-à-dire pour une fiole ayant déjà été soumise au contact d'acétaldéhyde gazeuse se décomposant thermiquement.

III. Observations de Travers et Seddon. — Travers et Seddon ([5]), ([6]), ([7]) ont apporté des renseignements sur la nature de la réaction de condensation à la paroi. Une publication d'ensemble a parue récemment ([8]) à ce sujet.

La réaction est étudiée dans une fiole scellée en quartz. Après un séjour de durée connue de l'ampoule dans le four, la composition du gaz est déterminée par l'analyse chimique. Avant chaque expérience la fiole de quartz est chauffée pendant 12 heures à 600°C, dans une atmosphère d'hydrogène. Ce procédé a pour but d'améliorer la reproductibilité des résultats ; la durée de ce traitement a d'ailleurs une influence sensible sur la vitesse de la décomposition.

La pyrolyse de la vapeur d'acétaldéhyde a été étudiée de 360 à 500°C. La réaction aurait deux composantes :

1) une réaction principale homogène donnant naissance à un mélange équimoléculaire de CO et de CH_4 ;

2) une réaction secondaire hétérogène menant, vraisemblablement par l'intermédiaire de la molécule d'aldol (*), à un mélange de CO, de H_2O et de propylène qui se polymérise immédiatement.

L'augmentation du rapport surface/volume du récipient entraîne une augmentation de la part hétérogène de la réaction globale, compensant exactement la diminution de la part homogène, et vice-versa. Il est donc permis de croire que les deux réactions soient issues de la même forme active de la molécule d'acétaldéhyde.

Etant donné le traitement préalable à l'hydrogène auquel Seddon et Travers soumettent les fioles de quartz, étant donné d'autre part le faible volume de ces fioles (30 cm^3 env.), il est probable que ces expériences ne sont pas comparables à celles qui sont effectuées dans des vases à paroi empoisonnée, dont les dimensions correspondent à une valeur voisine de l'unité (en cm^{-1}) du rapport surface/volume. Cependant Travers ([6]) considère qu'il n'est jamais permis d'etudier la vitesse de la réaction principale par simple mesure de la pression.

(*) Les organiciens considèrent que l'aldol, sous l'influence de la chaleur, se déshydrate en donnant de l'aldéhyde crotonique. On aurait d'après Travers :

$$CH_3 - CHOH - CH_2 - CHO = CH_3 - CH = CH_2 + CO + H_2O$$

Ce processus serait seulement mesurable par la quantité formée de CH_4, et non par la quantité de CO, gaz qui est également fourni par la réaction secondaire. Il faudrait donc substituer la méthode analytique à la méthode manométrique généralement employée.

A moins d'admettre, pour une fiole vide à paroi empoisonnée, que la réaction secondaire est négligeable vis-à-vis de l'autre, cette conclusion est en opposition avec toutes les analyses de gaz, qui ont été faites par les autres chercheurs qui ont étudié la réaction. Aux erreurs près, la pression se trouve doublée en fin d'expérience. Pour des températures variant de 477°C à 577°C, et pour des pressions initiales d'acétaldéhyde variant de 15 mm. à 400 mm. de mercure, on a trouvé que le produit final de la réaction est un mélange équimoléculaire de CO et CH_4. A la vérité, la question reste de savoir si le CH_4 ne contient pas de très petites quantités de H_2 et C_2H_6, mais il semble établi que le CO représente 50 % du volume total des gaz de la réaction ; c'est ce dernier point qui importe ici.

IV. Analyse des produits de la réaction. — D'après Ipatyev [9], d'après Bone et Smith [10], (température inférieure à 600°C) (voir p. 4), comme d'après Hinshelwood et Hutchinson [1], le gaz de la réaction est un mélange équimoléculaire de CO et CH_4 (*). Les chiffres donnés par Hinshelwood et Hutchinson sont les suivants : CO % en volume 50,7 — 51,3 et 50,5 pour trois analyses. La nature du produit résiduaire (CH_4, ou C_2H_6 + H_2, ou mélange de ces trois gaz), était déterminé par la mesure de la conductivité thermique : le gaz de la réaction ne contient pas de composé non saturé. Sa nature reste la même, que la pression initiale de l'acétaldéhyde soit 15 mm. ou 400 mm. [16].

Nos analyses confirment ces observations. Nous avons employé la microburette de Christiansen (voir p. 15) que nous avons essayé sur des mélanges à proportions connues de CO et de N_2. La précision des mesures était en moyenne de ± 0,35 % en volume. Afin de rechercher si le gaz contient de l'éthane, nous avons procédé de la façon suivante. En fin d'expérience, le gaz de la réaction était prélevé dans la fiole de quartz à l'aide de la pompe de Töpler. Sur un premier échantillon (gaz brut) le CO était absorbé par $CuCl_2$ ammoniacal. Un deuxième échantillon était refroidi à — 183°C (oxygène liquide). A cette température, les tensions de vapeur des différents gaz, sont les suivantes : supérieure à 760 mm. Hg pour CO et H_2, 80 mm. Hg pour CH_4 et inférieure à 0,02 mm. Hg pour C_2H_6. L'éthane est donc pratiquement condensé. Afin d'éviter une condensation partielle de CH_4, la pression était maintenue au-dessous de 50 mm. Hg.

Pour les deux échantillons de gaz, la teneur en CO (en volume) est égale à 50 % aux erreurs expérimentales près (moyenne : 50,25 ± 0,4 %). On peut donc conclure dans la limite de précision de la méthode à l'absence de l'éthane dans le gaz analysé. Nous n'avons pas observé d'adsorption percep-

(*) C'est également la conclusion de Peytral [11] quoique, pour ces expériences faites dans un tube à platine et à haute température (1150°C), le gaz de la décomposition contienne un peu d'hydrogène et d'éthylène.

tible dans l'eau de Brome. Comme l'indique le tableau suivant, la composition du gaz reste la même quelle que soit la température et la pression initiale de l'acétaldéhyde. Des traces d'oxygène n'influent pas sur la composition du gaz de réaction.

Température (°C)	Press. init. de CH_3CHO (mm.Hg)	% O_2 en vol.	CO % en volume	
			Echant. 1	Echant. 2
470	39		51,1	50,45
«	347		50,65	49,9
525,7	285		50,7	50,4
577,5	37,5		49,8	50,3
«	42,5		50,55	49,75
«	243		49,7	
478	235	0,015	50,15	49,75
478	233	0,009	50,25	50,55

V. Travail de Winkler et Hinshelwood. — Pour répondre aux critiques de Travers, Winkler et Hinshelwood ([12]) ont consacré une nouvelle recherche à la justification de la méthode manométrique. Ces expériences sont faites à 562°C et pour une même pression initiale de 240 mm. de mercure, dans trois fioles de quartz fondu dont les valeurs surface/volume sont relativement 1, 5, et 16. L'augmentation de la surface est réalisée à l'aide de tubes ou de petites sphères de quartz fondu. Les conclusions qu'on peut tirer de ce travail sont très nettes.

1) Il est certain que l'augmentation de la surface entraîne un abaissement sensible du point final de la réaction (réaction hétérogène de condensation). Si nous utilisons les courbes expérimentales publiées, nous voyons que l'augmentation finale de la pression Δp_∞ (exprimée en % de la pression initiale) est proportionnelle au rapport surface/volume. En portant Δp_∞ en fonction de la valeur du rapport surface/volume sur un graphique, on voit que la droite intercepte, sur l'axe des ordonnées, un segment qui correspond à la portion de substance initiale qui ne se décomposerait pas, alors que la surface n'existerait pratiquement plus ; c'est « l'espace mort » de l'appareil. Dans ces conditions, on voit que, pour le vase vide, la part hétérogène de la décomposition représente 1 à 2 % de la réaction totale ; ce qui confirme les résultats antérieurs d'Hinshelwood et Hutchinson.

2) On pourrait supposer que la part hétérogène de la réaction, quoique quantitativement très restreinte, joue un rôle important sur l'allure de la réaction principale. Ce n'est pas le cas. Winkler et Hinshelwood montrent qu'en calculant le taux de décomposition à chaque instant, non pas par rapport à la valeur théorique, mais par rapport à la valeur observée de Δp_∞, on obtient des courbes (taux de décomposition en fonction du temps) très sensiblement les mêmes quelle que soit la valeur du rapport surface/volume. Les écarts entre ces différentes courbes sont dans le sens et de l'ordre de grandeur des divergences qu'on attendrait de la disparition progressive (par fuite hors

du récipient par exemple) d'une certaine quantité d'acétaldéhyde. Il semble donc que la réaction de condensation se fasse parallèlement à la réaction principale, uniformément et sans l'influencer sensiblement.

3) Pour les expériences en vase vide (conditions usuelles), la détermination directe de la vitesse de disparition de l'acétaldéhyde, par dosage au bisulfite de sodium, confirme *très exactement* les résultats obtenus par la mesure de la pression.

4) La réaction de condensation est favorisée par une paroi « propre ». Pour une surface « empoisonnée » par contact vers 600° C avec certaines vapeurs organiques comme l'acétone et l'acide acétique, le point final de la réaction varie très faiblement quelle que soit la valeur du rapport surface/volume (*).

VI. Conclusion. — En définitive, on peut conclure de la discussion précédente et particulièrement du travail de Winkler et Hinshelwood, que la réaction hétérogène de condensation, à laquelle Travers s'intéresse spécialement, constitue un problème indépendant de celui qui nous occupe. Par rapport à la réaction principale ($CH_3CHO = CH_4 + CO$), la réaction de condensation est, dans un vase vide, quantitativement (de 1 à 2 %) et qualitativement négligeable.

Il est donc justifié d'étudier la vitesse de la décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde par la méthode manométrique qui a été utilisée par Hinshelwood, par Kassel et par nous-mêmes. Pour un vase vide d'espace mort négligeable et dont la paroi est « empoisonnée », la décomposition totale correspond à une augmentation de 100 % de la pression initiale.

Pour notre montage, l'espace mort de la fiole de réaction (voir p. 7) n'altére pas sensiblement la valeur théorique du point final (p_∞/p_0) des expériences. En introduisant les valeurs du volume utile et du volume mort de notre dispositif dans la formule donnée par Allen ([15]), on calcule que le rapport p_∞/p_0 varie suivant la pression du gaz introduit (***) de 1,985 à 1,965, pour

(*) Ce quatrième point est dû à Verhoek. Cet auteur, qui a également mis en évidence l'action de l'état de la paroi sur la vitesse de décomposition thermique de l'acétaldéhyde catalysée par N_2O ([13]) et par NO ([14]), attribue le « salissement » de la paroi au dépôt d'une fine couche de carbone sur la paroi de la fiole ; ce dépôt serait spécialement abondant avec l'acétone et éliminable par lavage à l'oxygène vers 500°C.

(**) Allen a donné une formule simple permettant de calculer la pression finale des expériences en fonction de l'espace mort de l'appareil. On a $p_\infty/p_0 = q^{1/a}$, où p_∞ est la pression en fin d'expérience, p_0 la pression initiale et q le nombre de molécules issues de la décomposition d'une seule molécule. Le facteur $1/a$ est donné par l'expression :

$$\frac{1}{a} = \frac{V_h}{V_h + \frac{T_h}{T_c} V_c}$$

où V_h est le volume utile de la fiole à la température absolue T_h, et V_c l'espace mort à la température absolue T_c.

(***) Pour notre montage, la hauteur du mercure dans le tube manométrique fait varier du simple au double l'espace mort de la fiole à réaction (voir p. 7).

la température la plus haute que nous ayons employée, c'est-à-dire pour les conditions qui tendent le plus à diminuer la valeur de ce rapport. Les valeurs du point final que nous avons observées, pour une cinquantaine d'expériences, varient à 0,02 près autour de 1,98. La divergence entre cette valeur et 2 étant minime, nous avons fait nos calculs en adoptant pour p_∞/p_0 la valeur théorique 2 ; L'erreur qui résulte de cette simplification est négligeable (voir p. 30).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Hinshelwood et Hutchinson. — *Proc. Roy. Soc.* (A111) **1926**, p. 380.
(2) Kassel. — *J. Phys. chem.* (34), **1930**, p. 1166.
(3) Fletcher et Hinshelwood. — *Proc. Roy. Soc.* (A141), **1933**, p. 41.
(4) Letort. — *C. R.* (199), **1934**, p. 351.
(5) Travers. — *Proc. Roy. Soc.* (A146), **1934**, p. 248.
(6) Travers. — *Nature* (134), **1934**, p. 569 ; (136), **1935**. p. 909,
(7) Travers et Seddon. — *Nature* (137), **1936**, p. 906.
(8) Seddon et Travers. — *Proc. Roy. Soc.* (A156), **1936**, p. 234.
(9) Ipatyev. — *Ber. Chem. Gesell.* (35), **1902**, p. 1049.
(10) Bone et Smith. — *J. Chem. Soc.* (77), **1905**, p. 910.
(11) Peytral. — *Bul. Soc. Chim.* (27), **1920**, p. 34.
(12) Winkler et Hinshelwood. — *Proc. Roy. Soc.* (A149), **1935**, p. 355.
(13) Verhoek. — *Trans. Far. Soc.* (31), **1935**, p. 1527.
(14) Verhoek. — *Ibid.*, p. 1533.
(15) Allen. — *J. Am. Chem. Soc.* (56), **1934**, p. 2053.
(16) Hinshelwood, Fletcher, Verhoek et Winkler. — *Proc. Roy. Soc.* (A146), **1934**, p. 327.

CHAPITRE III

DÉFINITION ET DÉTERMINATION DES DEUX ORDRES D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

I. Vitesse de réaction. — Quand on connaît l'équation stœchiométrique d'une réaction, il est facile d'en définir exactement la vitesse. La vitesse est mesurée par la quantité (en grammes ou en moles) de l'un des constituants du mélange initial disparaissant, ou encore par la quantité d'un des produits finaux apparaissant dans un temps déterminé.

Comme on le sait, pour mesurer la vitesse d'une réaction, on détermine la composition du mélange réagissant en fonction du temps, soit par l'analyse chimique, soit par une mesure physique (indice de réfraction, pouvoir rotatoire, viscosité, pression, etc...) si on connaît à l'avance la relation entre cette mesure et la composition du milieu étudié.

Pour les réactions en phase gazeuse, il est généralement permis et très commode de mesurer la pression totale. Il faut pour cela que la réaction se fasse avec dilatation ou contraction du volume, suivant une équation stœchiométrique invariable. Dans ce cas, et pour une température constante, on exprime la vitesse par la variation de pression (en mm.Hg) par minute ou par seconde.

II. Ordre d'une réaction (définition moderne). — Le premier objet d'une étude de cinétique chimique est de représenter la vitesse de la réaction considérée par une formule mathématique exprimant les résultats expérimentaux aussi exactement que possible. L'équation classique de Van't Hoff est fréquemment valable pour rendre compte de l'influence des concentrations. Quand il en est ainsi, la vitesse de la réaction d'équation stœchiométrique :

$$pA + qB + \cdots = \cdots$$

s'exprimera par l'équation cinétique :

$$(1) \qquad -\frac{d(A)}{dt} = k(A)^n(B)^m \cdots$$

Comme Tolmann [1] et Kassel [2] l'ont proposé, on appelle maintenant *par définition* « ordre de la réaction » la somme : $m + n + \ldots$ Les exposants m, n, ne sont pas nécessairement en relation simple avec les cœfficients p, q,.. ; par

exemple pour la décomposition thermique de l'acétaldéhyde gazeuse l'équation stœchiométrique est :

$$CH_3CHO = CH_4 + CO$$

et l'ordre est 3/2. Il faut faire également une distinction nette entre l'ordre et la « molécularité » d'une réaction, ce néologisme désignant le nombre de molécules participant au processus réactionnel ; on sait par exemple que les réactions monomoléculaires sont d'ordre 1 ou 2 suivant la valeur de la concentration initiale du corps qui réagit. Actuellement, l'ordre est une grandeur *mesurée*, plus grande ou égale à zéro, entière ou *fractionnaire* ; dans les limites où les résultats expérimentaux sont corrects, cette valeur est indiscutable. Au contraire la molécularité, désignant un mécanisme, est le résultat d'une *interprétation* qui reste toujours plus ou moins tributaire d'hypothèses (*).

III. Méthodes classiques de détermination de l'ordre. Critique de ces méthodes. — Pour calculer l'ordre d'une réaction chimique à partir des résultats d'expérience, on connaît depuis Van't Hoff ([3]) deux méthodes qu'il est utile de rappeler. Par mesure de simplicité, nous considérerons le cas d'un corps pur. Si la réaction est représentable par l'équation de Vant'Hoff, on aura :

$$-\frac{dc}{dt} = v = k \cdot c^n \tag{1 bis}$$

dans laquelle c représente la concentration du corps qui réagit. Le cas d'un mélange se ramène facilement à ce cas très simple.

1° *La méthode d'intégration* est la plus répandue. On peut d'ailleurs s'en étonner car Van't Hoff la considère comme la moins bonne.

Sauf pour le cas où $n = 1$, l'intégration de l'équation (1 *bis*) donne :

$$k = \frac{1}{(n-1)t}\left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right) \tag{2}$$

Dans cette équation, c_0 représente la concentration initiale et c la concentration au temps t. Dans le cas particulier où $n = 1$, on obtient par intégration

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \tag{3}$$

La méthode classique consiste à chercher par tâtonnements, pour chaque expérience, la valeur entière de n qu'il faut adopter pour que les différents couples de valeurs mesurées t et c, introduits dans l'équation (2) ou (3), permettent de calculer une valeur constante de k.

Une variante de la méthode d'intégration permet de faire disparaître des équations (2) ou (3) le terme c_0 dont la mesure présente des difficultés.

(*) Dans la monographie publiée dans la Collection des Actualités Scientifiques (*Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques*, Hermann Ed. 1937) nous avons longuement développé l'évolution des idées que consacre la définition moderne de l'ordre d'une réaction. Nous renvoyons donc à cette publication.

En écrivant l'équation (2) pour deux durées quelconques de la réaction — soient t_1 et t_2 — correspondant à deux concentrations — $c_1 = x_1 \cdot c_0$ et $c_2 = x_2 \cdot c_0$ — on obtient :

$$k(t_2 - t_1) = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}}\left(\frac{1}{x_1^{n-1}} - \frac{1}{x_2^{n-1}}\right) \tag{4}$$

soit

$$k(t_2 - t_1) = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}} \cdot A \tag{4 bis}$$

la constante numérique A, qu'on peut calculer une fois pour toutes, dépend évidemment de l'ordre n et des taux de réactions x_1 et x_2 qu'on a choisis.

Les deux méthodes précédentes, qu'on pourrait appeller « par essais successifs », sont d'une application très longue. Pour procéder plus rapidement, on se contente souvent d'estimer l'ordre d'après les durées nécessaires pour que 25 %, 50 %, 75 %, et d'une façon plus générale x % de la réaction totale, s'accomplissent ; on représente ces durées par les symboles : t_{25} ou $t_{1/4}$ pour 25 %, t_{50} ou $t_{1/2}$ pour 50 %, etc... En remplaçant la concentration c par la valeur convenable dans les équations (2) et (3), il est facile de calculer ces différentes durées, pour les différentes valeurs de n. Par exemple, pour calculer t_{50}, on posera $c = {}^1/_2\, c_0$ dans l'équation (3), d'où $t_{50} = \frac{1}{k} \ln 2$ pour l'ordre 1, et dans l'équation (2) d'où :

$$t_{50} = \frac{1}{kc_0^{n-1}}\left[\frac{2^{n-1} - 1}{n-1}\right] \tag{5}$$

pour les valeurs de l'ordre supérieures ou égale à 2.

Pour une même expérience, les rapports de durée (qui sont rapidement calculables à partir des chiffres expérimentaux) offrent une représentation simple de l'ordre. Dans le tableau ci-dessous nous donnons à titre d'exemple quelques rapports de durées de réaction les plus fréquemment employés, pour $n = 1$, 2 ou 3.

n	t_{50}	t_{25}	t_{50}/t_{25}	$t_{1/3}$	$t_{1/2}/t_{1/3}$
1.....	$\frac{1}{k}\ln 2$	$\frac{1}{k}\ln\frac{3}{4}$	2,41	$\frac{1}{k}\ln\frac{3}{2}$	1,72
2.....	$\frac{1}{kc_0}$	$\frac{1}{3kc_0}$	3,00	$\frac{1}{2kc_0}$	2,00
3.....	$\frac{3}{2kc_0^2}$	$\frac{7}{18kc_0^2}$	3,86	$\frac{1}{8kc_0^2}$	2,40

Les relations précédentes offrent une autre possibilité. Si au lieu de considérer chaque expérience une à une, comme nous l'avons fait jusqu'ici, nous considérons une série d'expériences, à la même température mais à concentra-

tions variables, on voit que pour l'ordre 1 la valeur t_{50} est une constante ; pour l'ordre 2, l'inverse de la durée de demie réaction $\frac{1}{t_{50}}$ varie proportionnellement à la concentration initiale ; pour l'ordre 3, $\frac{1}{t_{50}}$ varie avec le carré de la concentration initiale.

Ces critères sont bien connus et cette méthode de détermination de l'ordre est celle qu'on utilise généralement à l'école d'Hinshelwood.

Toutes ces méthodes qu'on peut appeller « par intégration », qu'elles soient d'une application longue ou rapide, sont également imprécises. Elles *supposent implicitement que l'ordre est nécessairement entier*, comme Van't Hoff proposait de l'admettre. Dans la définition moderne, l'ordre — qu'il faut absolument distinguer de la « molécularité » — est simplement un nombre représentant la somme des exposant d'une équation cinétique fréquemment applicable ; il n'existe aucune raison pour que ce nombre soit entier.

Les méthodes « par intégration » étant impuissantes à déterminer un ordre fractionnaire, il faut avoir recours à d'autres procédés quand les résultats expérimentaux ne confirment pas manifestement un ordre entier.

2° La *méthode différentielle* de Van't Hoff est beaucoup plus générale et beaucoup plus directe. Elle s'intéresse moins au calcul de la constante de vitesse k qu'au calcul direct de l'ordre n ; elle garde sa valeur quel que soit le nombre n, entier ou fractionnaire. Soient pour une température constante, v_1 la vitesse pour une concentration c_1, et v_2 la vitesse pour une concentration c_2. D'après l'équation 1 *bis* on peut écrire :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n \qquad \text{soit} \qquad n = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}$$

Disons d'ailleurs que certaines relations de la méthode par intégration se prêtent également à une détermination directe de l'ordre. Pour une série d'expériences à la même température, en choisissant un certain taux de réaction — 50 % par exemple — on peut écrire l'équation (2) — c'est-à-dire l'équation (5) dans le cas particulier considéré — sous la forme :

$$\log t_{50} = -(n-1) \log c_0 + \text{constante}$$

En portant dans un graphique, les valeurs $\log t_{50}$ en fonction des valeurs $\log c_0$, la pente de la droite obtenue permet de connaître l'ordre cherché. Le même procédé est applicable avec l'équation (4). Nous montrerons ultérieurement que ces dernières méthodes peuvent entraîner des erreurs importantes (*), *si la réaction n'est pas entièrement représentable par une seule valeur de l'ordre.*

(*) Dans l'étude expérimentale de la cinétique de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde gazeuse que nous exposerons bientôt [7], nous verrons que Kassel [4] détermine l'ordre de cette réaction, à partir de l'équation 4 en traçant la courbe $\log k\,(t_{40} - t_{10}) = f\,(\log c_0)$; il obtient un ordre 5/3 au lieu de la valeur 3/2 qui est maintenant reconnue. Nous montrerons que cet écart tient à ce qu'on n'a pas le droit d'employer le procédé utilisé par Kassel, quand la réaction obéit à « un ordre double » (voir p. 27), comme c'est le cas pour la pyrolyse de l'acétaldéhyde.

IV. Extension de la méthode différentielle. — Cette méthode n'est évidemment applicable qu'aux réactions qui obéissent à une équation de la forme 1, c'est-à-dire, dans le cas d'un corps pur, à l'équation :

$$-\frac{dc}{dt} = v = k.c^n \tag{6}$$

Considérons le cas, dont nous aurons bientôt besoin, de la décomposition thermique en phase gazeuse de la molécule CH_3CHO. Pour chaque molécule d'acétaldéhyde qui disparaît, il apparaît deux molécules : CO et CH_4. L'augmentation Δp de la pression totale est une mesure de la pression p du gaz initial, c'est-à-dire (puisque la température est invariable), de la concentration de l'acétaldéhyde à chaque instant.

1° Pour chaque expérience, prise séparément, nous traçons la courbe de l'augmentation de pression Δp (en mm. Hg) en fonction de la durée t (en minutes) de l'expérience. Nous traçons les tangentes à cette courbe aux points qui représentent : 0 % (temps zéro), 5 %, 10 %, 15 % etc... x % de décomposition de la substance initiale. Les pentes de ces différentes droites donnent les vitesses v_0 (vitesse initiale), v_5, v_{10}, v_{15}, $\cdots v_x$ (exprimées en mm. Hg par minute).

L'équation (6) peut s'écrire :

$$\log v = n \log c + \text{constante}$$

L'ordre n est égal à la pente de la droite $\log v = f(\log c)$ — du moins si les résultats expérimentaux donnent réellement une droite. Dans un second graphique, nous portons donc $\log v$ en fonction de $\log c$, ou plus exactement en fonction de $\log c/c_0$ (ce qui revient à adopter une nouvelle unité de concentration) de façon que les abcisses restent les mêmes pour toutes les expériences ($\log 1$ pour v_0, $\log 0{,}95$ pour v_5, $\log 0{,}9$ pour v_{10} etc...).

Cette méthode offre différents avantages :

a) La graphique $\log v = f(\log c/c_0)$ est une représentation claire de l'expérience , sur laquelle on peut voir nettement les anomalies éventuelles.

b) On détermine directement l'ordre n. Cette détermination reste valable quelle que soit la valeur, entière ou fractionnaire, de l'ordre n.

c) La vitesse initiale v_0 peut être connue avec une bonne approximation par extrapolation de la droite $\log v = f(\log c/c_0)$. On peut donc facilement éviter ainsi l'inconvénient généralement reconnu, suivant lequel la détermination graphique de la vitesse initiale, sur la courbe expérimentale $\Delta p = f(t)$, n'est pas suffisamment précise (*). Cet avantage n'est pas négligeable, car la vitesse initiale v_0 est une grandeur particulièrement intéressante.

d) On sait qu'en cinétique chimique, il est pratiquement nécessaire de re-

(*) Cette imprécision tient surtout, à ce que le tracé d'une tangente est beaucoup plus arbitraire pour l'extrémité d'une courbe que pour un point situé sur cette courbe. D'autre part, il arrive que la courbe expérimentale $\Delta p = f(t)$ doive elle-même être extrapolée pour le temps zéro, car il n'est pas toujours facile de lire la pression initiale quand la réaction est rapide Cette extrapolation est immédiate pour une droite.

présenter le grand nombre des mesures (Δp en fonction du temps) qu'on doit faire par un nombre restreint de données qui caractériseront l'expérience. Généralement on représente l'expérience par quelques durées de réaction t_{25}, t_{50}, t_{75}, mais ces valeurs ne donnent qu'une description incomplète. Grâce à la méthode exposée, trois chiffres c_0, v_0, et n contiennent tous les résultats expérimentaux. En effet, de l'équation 6 on déduit la relation :

$$t = \frac{c_0}{(n-1)v_0}\left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right)$$

c_0, v_0, et n étant connus, on peut calculer c pour toutes les valeurs du temps t. On peut donc reconstruire entièrement la courbe expérimentale.

Nous nous sommes inquiétés de connaître la confiance qu'on peut accorder aux valeurs de l'ordre déterminées de cette manière. Nous discuterons ce point au paragraphe VI sur un exemple.

2° La formule (6) offre une autre possibilité. Si on considère maintenant les *données initiales* v_0 *et* c_0, qui sont déterminables comme nous venons de l'exposer avec une précision suffisante, on peut écrire :

$$\log v_0 = n \log c_0 + \text{constante}.$$

En rassemblant toutes les expériences effectuées à une même température, nous portons dans un graphique $\log v_0$ en fonction de $\log c_0$. La pente de la droite obtenue (évidemment dans le cas où on obtient une droite) donne la valeur de n.

V. Co-existence de deux ordres différents pour la même réaction. — Rien oblige que l'ordre déterminé par la première méthode soit le même que l'ordre déterminé en fonction des données initiales. Nous verrons qu'on obtient dans le cas de la décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde deux valeurs différentes. Il y a donc lieu de distinguer *deux ordres* :

a) *l'ordre « en fonction du temps »* (que nous désignerons par n) qui représente chaque expérience considérée séparément,

b) *l'ordre "en fonction des données initiales" ou "ordre vrai"* (que nous désignerons par n_0) qui représente un ensemble d'expériences effectuées à une même température et à des concentrations initiales différentes.

De ces deux grandeurs, l'ordre n_0 nous paraît le plus important. En effet, il fait intervenir exclusivement les vitesses initiales — les vitesses à un instant quelconque de la réaction ne servant qu'accessoirement dans l'extrapolation, qui n'est d'ailleurs pas toujours nécessaire, donnant les valeurs v_0 — et, à proprement parler, ces données sont les seules qui correspondent à un *milieu pur*. Dès que le produit initial a commencé de réagir, le milieu est un mélange du produit initial et des produits de réaction. Il est fréquent que ces derniers aient une influence sur la vitesse, et manifestent ainsi l'existence de réactions nou-

velles. C'est pour cette raison que nous considérons l'ordre n_0 comme l'ordre « *vrai* » de la réaction *.

VI. Exemples de détermination de l'ordre n (en fonction du temps). — Précision de cette mesure. — Pour illustrer les considérations qui précèdent, nous extrayons quelques exemples des nombreuses expériences (qui seront exposées ultérieurement ([7])) que nous avons faites sur la vitesse de pyrolyse de la vapeur d'acétaldéhyde.

A) Nous avons représenté dans la fig. 7 la courbe de l'augmentation de pression Δp (en mm. Hg) en fonction du temps t (en minutes), pour une expé-

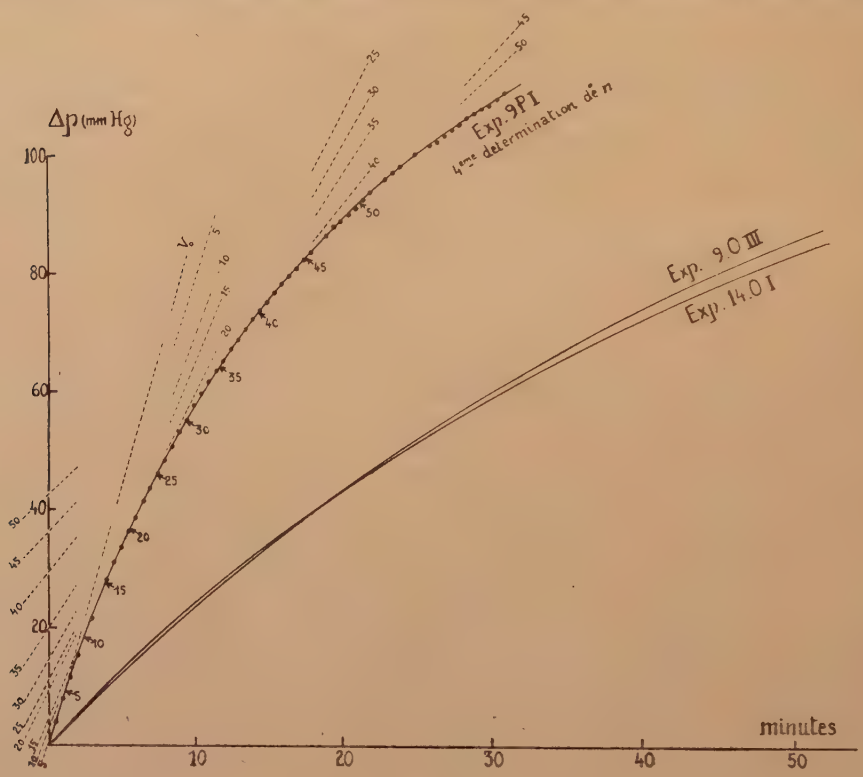


Fig. 7.

rience (n° 9 PI) faite à 515 ± 0, 2°C et à une pression initiale d'acétaldéhyde de 183 mm. Hg. Sur ce graphique, les tangentes à la courbe (leurs pentes sont

(*) Nous avons choisi cette dénomination, par opposition à l'ordre « apparent » n en fonction du temps. Ce qualificatif peut soulever la discussion. En effet, pour le chimiste qui s'intéresse à la réaction globale, les réactions des produits formés au cours de l'expérience ont autant d'importance que la réaction primaire du corps initial. Il est évident d'autre part que, du point de vue du mécanisme, il est utile de distinguer les réactions du corps initial des réactions accessoires, quand les résultats expérimentaux se prêtent à cette distinction.

égales aux vitesses recherchées) sont tracées pour les taux de décomposition 0 %, 5 %, 10 %, etc... 50 %. Sur la fig. 8, la droite $\log v = f\left(\log \frac{c}{c_0}\right)$ est représentée ; la pente de cette droite, c'est-à-dire l'ordre n en fonction du temps pour cette expérience, est égale à 1,95.

L'imprécision de la méthode tient à ce que les tracés de la courbe $\Delta p = f(t)$, des tangentes à cette courbe et de la droite $\log v = f\left(\frac{c}{c_0}\right)$ se font à vue.

TABLEAU N° 1

Expérience n° 9 PI $p_0 = 183$ mm. Hg T = 515,0 ∓ 0,2°C

Taux de décompos.	$\frac{c}{c_0}$	Δp (mm. Hg)	Vitesse $v_{x\%}$ en mm. Hg par minute				
			1re détermin.	2e détermin.	3e détermin.	4e détermin.	moyenne
0 %	1	0	8,50	8,30	8,60	8,70	8,52
	(0)		(0,929)	(0,919)	(0,934)	(0,939)	(0,930)
5 %	0,95	9,15	7,45	7,50	7,30	7,70	7,49
	(— 0,023)		(0,872)	(0,875)	(0,863)	(0,886)	(0,874)
10 %	0,90	18,30	6,80	6,85	6,70	6,6	6,74
	(— 0,046)		(0,832)	(0,835)	(0,826)	(0,819)	(0,828)
15 %	0,85	27,5	5,90	5,80	5,95	5,95	5,90
	(— 0,071)		(0,771)	(0,763)	(0,774)	(0,774)	(0,771)
20 %	0,80	36,6	5,10	5,30	5,15	5,0	5,14
	(— 0,097)		(0,707)	(0,742)	(0,712)	(0,699)	(0,711)
25 %	0,75	45,75	4,70	4,60	4,70	4,75	4,69
	(— 0,125)		(0,672)	(0,663)	(0,672)	(0,677)	(0,671)
30 %	0,70	55,0	4,35	4,32	4,27	4,31	4,31
	(— 0,155)		(0,638)	(0,635)	(0,630)	(0,634)	(0,634)
35 %	0,65	64,0	3,81	3,67	3,70	3,82	3,75
	(— 0,187)		(0,581)	(0,565)	(0,568)	(0,582)	(0,574)
40 %	0,60	73,25	3,15	3,15	3,05	3,09	3,11
	(— 0,222)		(0,498)	(0,498)	(0,484)	(0,490)	(0,493)
45 %	0,55	82,25	2,72	2,70	2,60	2,65	2,67
	(— 0,260)		(0,434)	(0,431)	(0,415)	(0,423)	(0,426)
50 %	0,50	91,5	2,25	2,30	2,27	2,33	2,29
	(— 0,301)		(0,352)	(0,362)	(0,356)	(0,367)	(0,360)
n (déterminé graphiquement)			1,90	1,86	1,92	1,95	1,93

Les chiffres entre parenthèses sont les logarithmes vulgaires des nombres inscrits immédiatement ca dessus.

Afin qu'on puisse se rendre compte de la précision des résultats, nous donnons dans le tableau n° 1 les résultats obtenus en répétant quatre fois les opérations de détermination de l'ordre n sur les mêmes chiffres expérimentaux (p et t). Sur cet exemple, l'écart maximum entre les différentes valeurs de n est de 0,1. On peut donc adopter comme valeur finale : $n = 1{,}90 \pm 0{,}05$. Sur les dix exemples pris au hasard parmi nos expériences que nous avons traités de cette manière, l'erreur probable maxima sur la valeur de n déterminé graphiquement était de ± 0,1.

Tableau n° 2

Expériences n°s 9 OIII et 14 OI T = 477 ± 1°C p_0 = 212,5 mm. Hg

Taux de Décomp.	$\frac{c}{c_0}$	Δ_p (mm. Hg)	Expérience n° 9.O III			Expérience n° 14.O I		
			v mm/min.	t min.	$\frac{1}{t}(A-1)$*	v mm/min.	t min.	$\frac{1}{t}(A-1)$*
0 %	1 (0)	0	2,57 (0,410)	0	—	2,72 (0,435)	0	—
5 %	0,95 (— 0,023)	10,5	2,35 (0,370)	4,2	$1,253.10^{-2}$	2,47 (0,392)	4,0	$1,316.10^{-2}$
10 %	0,90 (— 0,046)	21,25	2,19 (0,334)	9,0	1,234 «	2,20 (0,342)	8,6	1,292 «
15 %	0,85 (— 0,071)	31,75	1,97 (0,294)	14,1	1,251 «	1,95 (0,290)	13,8	1,279 «
20 %	0,80 (— 0,097)	42,5	1,79 (0,253)	19,9	1,256 «	1,73 (0,238)	19,7	1,269 «
25 %	0,75 (— 0,125)	53,0	1,59 (0,201)	26,1	1,277 «	1,52 (0,180)	26,5	1,258 «
30 %	0,70 (— 0,155)	63,75	1,40 (0,146)	33,1	1,295 «	1,32 (0,120)	33,9	1,264 «
35 %	0,65 (— 0,187)	74,5	1,23 (0,090)	41,2	1,307 «	1,10 (0,040)	42,8	1,258 «
40 %	0,60 (— 0,222)	85,0	1,07 (0,030)	48,8	1,366 «	0,96 (— 0,018)	53,4	1,248 «
écart moyen de $\frac{1}{t}(A-1)$					$\pm 0,032.10^{-2}$			$\pm 0,0163.10^{-2}$
Cte de vitesse d'ordre 2 $k_{II} = \frac{1}{t}(A-1).\frac{1}{p_0}$			$5,664.10^{-5} \pm 2,5$ %			$5,633.10^{-5} \pm 1,3$ %		
ordre n (en fonction du temps) déterminé graphiquement			$n = 1,80$			$n = 2,07$		

Les chiffres entre parenthèses sont les logarithmes vulgaires des nombres inscrits immédiatement au-dessus.

(*) Voir note au bas de la page 31.

A l'erreur inhérente à la méthode graphique, il faut en ajouter une autre qui tient à l'imprécision de la détermination du point final de l'expérience. Ce point final, c'est-à-dire le rapport p_∞/p_0, est égal d'après nos observations à 1,98 ; nous avons admis 2,00. Cette simplification entraîne une légère erreur, de l'ordre de 0,05 au maximum, sur toutes nos valeurs de n. De plus, d'une expérience à l'autre, le rapport p_∞/p_0 varie, en réalité, de ± 0,02 environ autour de 1,98 (voir p. 21). Il peut donc y avoir de ce fait une incertitude de ± 0,05 sur la valeur de n d'une expérience à l'autre.

On peut donc adopter comme erreur probable habituelle sur n une erreur de ± 0,1 ; pour être sûrement à l'intérieur des limites de l'erreur, *nous admettrons une erreur maxima de ± 0,2.*

B). — Pour mettre en évidence ce qu'on peut attendre de la méthode employée, nous donnons également à titre d'exemple les détails des résultats pour deux expériences (nos 9 O III et 14 O I) qui sont faites dans les mêmes conditions ($T = 477 \pm 1°C$ et $p_0 = 212,5$ mm. Hg) et qui donnent des résultats voisins (fig. 7). La divergence entre les valeurs de l'ordre (1,80 et 2,10) est nette-

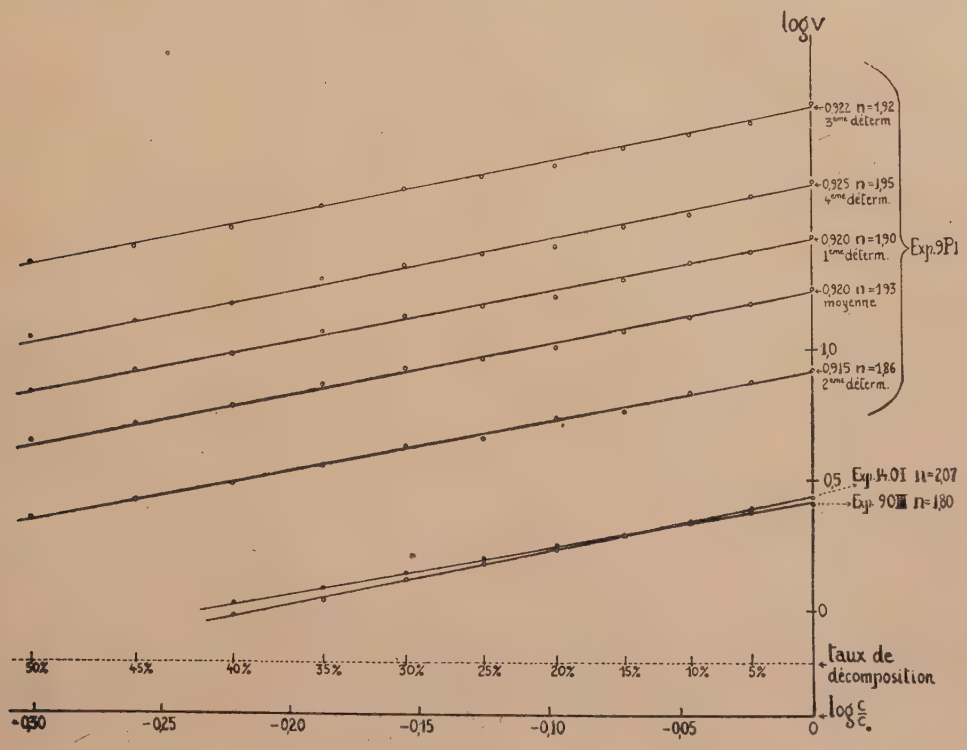


Fig. 8

ment sensible, même pour les premiers temps de la réaction où les résultats sont très voisins (fig. 8). Comme l'indiquent les deux colonnes marquées $\frac{1}{t}$ (A — 1)* du tableau n° 2, la méthode classique qui consiste à calculer la constante

(*) Pour l'ordre 2 et en écrivant $c = c_0 (100 - \tau)$ — τ étant le taux de décomposition atteint au temps t — l'équation de la page 23 peut s'écrire :

$$k_{II} = \frac{1}{tc_0}\left(\frac{100}{100 - \tau} - 1\right)$$

Il est commode de calculer le facteur $A = \frac{100}{100 - \tau}$ une fois pour toutes. On obtient pour $\tau = 5$ %, $(A - 1) = 0,0526$; pour $\tau = 10$ %, $(A - 1) = 0,1111$, etc. On calculera, pour chaque valeur de τ considérée, l'expression $\frac{1}{t}$ (A — 1) ; la valeur de la constante k_{II} s'en déduit sur la moyenne en divisant par c_0.

d'ordre 2 est impuissante à révéler cet écart ; elle indique seulement que l'ordre est voisin de 2, et qu'il s'écarte plus fortement de cette valeur pour l'expérience 9 O III que pour l'expérience 14 O I (l'écart moyen est de 2,5 % au lieu de 1,3 %).

VII. Résumé. — La définition moderne de l'ordre d'une réaction chimique nécessitait une révision des méthodes classiques de détermination de cette valeur. Les méthodes « par intégration » sont désormais caduques par manque de généralité. L'extension de la méthode différentielle de Van't Hoff fournit une méthode générale et précise permettant de représenter la totalité des résultats de chaque expérience par trois nombres (c_0, v_0, et n). L'emploi de cette méthode pour la décomposition thermique de l'acétaldéhyde gazeuse nous a mené à définir deux ordres pour une réaction, à savoir : l'ordre n « en fonction du temps » et l'ordre n_0 en « fonction des vitesses initiales » ou « ordre vrai ». Cette conséquence nouvelle de la définition moderne de l'ordre d'une réaction permet une représentation simple et précise des expériences de cinétique chimique qu'il y a lieu de substituer aux modes de représentation actuellement employés. La totalité des résultats d'une série d'expériences à température constante peuvent se résumer par trois nombres (n_0, n et une valeur de v_0). C'est en grande partie grâce à l'emploi de la méthode différentielle appliquée comme nous venons de l'exposer, que nous avons pu établir une représentation formelle cohérente de la vitesse de pyrolyse homogène de l'acétaldéhyde gazeuse, problème sur lequel nos prédécesseurs ([4]), ([5]), ([6]) ont échoué à cause d'une représentation approximative et incomplète d'expériences cependant exactes. Elle nous a permis également une description facile de l'influence des traces d'oxygène sur la vitesse de cette réaction, malgré la complexité de ce phénomène ([8]).

BIBLIOGRAPHIE

([1]) Tolmann. — *Statistical Mecanics*, New-York, **1927**, p. 237.
([2]) Kassel. — *Kinetics of Homogeneous gas reactions*, New-York, **1930**, p. 15.
([3]) Van't Hoff. — *Leçons de chimie physique*, Paris, **1898**, T. I, p. 197.
Mellor. — *Chemical statics and dynamics*, London, **1904**, p. 55.
([4]) Kassel. — *J. Phys. Chem.* (34), **1930**, p. 1166.
([5]) Hinshelwood et Hutchinson. — *Proc. Roy. Soc.* (A111), **1926**, p. 380.
([6]) Fletcher et Hinshelwood. — *Proc. Roy. Soc.* (A141), **1933**, p. 41.
([7]) Voir chap. IV.
([8]) Voir Chap. VII.

CHAPITRE IV

LES ORDRES DE LA RÉACTION

La méthode de détermination de l'ordre que nous avons décrite précédemment [1] donne, dans le cas de la décomposition thermique homogène de l'acétaldéhyde gazeuse, deux résultats suivant qu'on considère :

1° pour chaque expérience prise séparément, les vitesses à un instant quelconque de la réaction (ordre n en fonction du temps) ou

2° pour un ensemble d'expériences à la même température et à pressions initiales variables, les différentes vitesses initiales (ordre n_0 en fonction des données initiales ou « ordre vrai »).

Nous étudierons successivement les résultats de ces deux déterminations, et nous proposerons une formule générale exprimant la vitesse de la réaction. Enfin, l'étude critique des valeurs qui ont été publiées par nos prédécesseurs, nous permettra de confirmer nos conclusions.

I. Ordre n en fonction du temps. — Toutes les expériences — du moins toutes celles au cours desquelles n'a pas été aperçue une erreur systématique connue : fausse manœuvre, accident, mauvaise régulation de la température, contamination par l'oxygène ou autre substance — sont rapportées dans les tableaux n°s 3 à 13.

Ces expériences ont été faites chronologiquement suivant l'ordre alphabétique des lettres désignant les séries et suivant le numérotage, c'est-à-dire en évitant de suivre un ordre systématique en fonction de la température ou de la pression.

TABLEAU N° 3

Série P III. Température : 577,5°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n	log p_0	log v_0
1	P III 22	577,5 ± 0,2	37,5	7,24	1,75	1,575	0,860
2	« 3	« ± 0,1	42,5	8,61	1,90	1,628	0,935
3	« 19	« ± 0,2	94,5	27,6	1,70	1,975	1,440
4	« 5	« ± 0,1	125,0	42,2	1,80	2,097	1,625
5	« 12	« ± 0,2	162,0	63,9	1,85	2,209	1,805
6	« 4	« ± 0,1	178,0	69,2	1,90	2,250	1,840
7	« 1	« ± 0,3	190,0	77,7	1,95	2,272	1,890
8	« 17	« ± 0,1	243,0	115,0	1,90	2,385	2,060
9	« 9	« ± 0,1	276,0	142,0	2,00	2,441	2,150

Tableau n° 4

Série K. Température : 564°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n	log p_0	log v_0
1	K 7	563,6 ± 0,5	54,0	7,24	1,65	1,734	0,860
2	« 12	564,2 ± 0,5	79,5	13,5	1,80	1,900	1,130
3	« 2	564,0 ± 1	95,5	16,4	1,70	1,980	1,215
4	« 11	563,0 ± 0,5	110,0	21,9	1,90	2,040	1,340
5	« 9	563,6 ± 0,5	143,0	30,9	1,85	2,155	1,490
6	« 5	563,6 ± 1	160,0	38,9	1,92	2,204	1,590
7	« 1	564,0 ± 1,5	191,5	48,2	1,80	2,282	1,683
8	« 10	565,0 ± 2	209,0	61,7	2,10	2,320	1,790
9	« 8	565,0 ± 0,5	233,5	66,1	2,05	2,368	1,820
10	« 3	564,0 ± 1,5	284,0	88,1	1,90	2,460	1,945
11	« 6	564,2 ± 1	349,0	123	2,02	2,543	2,090

Tableau n° 5

Série G Température : 542.5°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n	log p_0	log v_0
1	G 16	542,0 ± 0,7	32,0	1.89	1.65	1,505	0,275
2	« 18	543,0 ± 1	38,0	2,27	1,85	1,580	0.360
3	« 17	543,5 ± 0,5	53,0	4,31	2,00	1,724	0,635
4	« 20	543,0 ± 0,5	55,0	3,94	1,75	1,740	0.595
5	« 1	542,0 ± 1,5	59,0	3,82	(1,5)	1,771	0,580
6	« 12	542,5 ± 0,5	72,0	5,37	1,70	1,857	0.730
7	« 13	541,5 ± 0,7	78,5	6,10	1,75	1,895	0.785
8	« 3	542,5 ± 1	105,0	9,23	1,85	2,020	0,965
9	« 5	542,5 ± 0,5	126,0	10,8	1,80	2,100	1,035
10	« 14	542,5 ± 0,5	128,0	14,8	1,95	2,107	1,170
11	« 2	542,5 ± 1	145,0	15,2	1,70	2,161	1,180
12	« 19	542,7 ± 0,5	150,0	16,6	1,85	2,176	1.220
13	« 7	542,5 ± 1	159,0	17,4	1,80	2.201	1.240
14	« 10	542,0 ± 0,2	182,5	22,4	1,95	2.261	1.350
15	« 9	543,0 ± 1	193,0	22,1	1,75	2,285	1.345
16	« 6	542,0 ± 0,5	199,0	24,0	1,82	2.298	1.380
17	« 8	542,5 ± 1,5	222,0	30,0	1,70	2,346	1,475
18	« 4	543,0 ± 1,5	245.0	35,9	1,70	2,389	1.530
19	« 11	542,0 ± 0,5	263,0	34.7	1,80	2,420	1,540
20	« 15	542,5 ± 1	308,5	46,8	1,80	2,489	1,670

Tableau n° 6

Série P II Température : 526°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n	log p_0	log v_0
1	P II 12	526,0 ± 0,1	53,5	1,78	?	1,728	0,250
2	« 10	526,0 ± 0,1	62,75	2,32	1,70	1,797	0,365
3	« 7	526,2 ± 0,2	99,0	4.52	1,70	1,995	0,655
4	« 3	526,0 ± 0,1	162,0	9,44	1,85	2,209	0,975
5	« 1	526,0 ± 0,2	187,0	11,3	1,65	2,272	1,055
6	« 2	526,0 ± 0,2	216,0	13,9	1,75	2,334	1,145
7	« 11	526,0 ± 0,2	240,0	17,2	1,80	2,380	1,235
8	« 4	525,7 ± 0,1	286,0	21,4	1,75	2,456	1,330

Tableau n° 7

Série PI Température : 515°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n	log p_0	log v_0
1	P I 10	515,0 ± 0,2	130	5,19	1,75	2,114	0,715
2	« 4	514,8 ± 0,2	134	5,25	1,95	2,127	0,720
3	« 9	515,0 ± 0,2	183,0	8,52	1,95	2,262	0,930
4	« 2	514,8 ± 0,2	222,0	11,2	1,90	2,346	1,050
5	« 3	514,8 ± 0,2	222,0	10,8	1,70	2,346	1,030
6	« 8	515,0 ± 0,2	225,0	11,1	1,75	2,352	1,045

Tableau n° 8

Série F Température : 512°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (min./mm)	n	log p_0	log v_0
1	F 24	512,0 ± 0,7	33,6	0,53	1,50	1,525	— 0,275
2	« 17	513,0 ± 0,5	41,5	0,75	1,65	1,618	— 0,125
3	« 19	513,0 ± 1	43,8	0,83	1,50	1,641	— 0,080
4	« 23	512,0 ± 0,4	53,0	0,955	1,55	1,724	— 0,020
5	« 20	512,0 ± 0,4	53,5	1,00	1,90	1,728	0,000
6	« 18	513,0 ± 0,2	70,5	1,83	1,90	1,848	0,260
7	« 21	511,5 ± 0,7	81,5	2,14	1,75	1,911	0,330
8	« 11	512,0 ± 0,5	120,0	3,76	1,95	2,079	0,575
9	« 9	511.7 ± 0,7	157,5	5,96	2,00	2,197	0,775
10	« 12	512,0 ± 1	168,0	6,68	1,85	2,225	0,825
11	« 14	511,8 ± 0,5	208,0	9,02	1,80	2,318	0,955
12	« 13	511,5 ± 0,2	236,5	9,73	1,70	2,374	0,990
13	« 22	512,2 ± 0,5	238,0	10,35	1,80	2,376	1,015
14	« 16	512,0 ± 1	272,0	13,2	1,85	2,434	1,120
15	« 10	511,5 ± 1	324,0	16,2	1,75	2,510	1,210
16	« 25	512,0 ± 0,7	425,5	26,0	1,90	2,629	1,415

Tableau n° 9

Série B Température : 506,5° C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n	log p_0	log v_0
1	B 13	506 ± 1	33	0,447	2,30	1,518	— 0,315
2	« 12	508 ± 1	63	1,26	2,10	1,800	0,100
3	« 1	505 ± 1	96	2,52	2,30	1,982	0,401
4	« 10	507 ± 1	105	2,60	2,30	2,021	0,415
5	« 8	507 ± 1	114	3,24	2,10	2,057	0,510
6	« 14	506,5 ± 1	165	5,64	2,10	2,217	0,750
7	« 3	506 ± 1	202	7,50	1,75	2,305	0,875
8	« 2	506 ± 1	208	7,08	1,85	2,318	0,850
9	« 4	506 ± 1	210	7,59	1,85	2,322	0,880
10	« 5	508 ± 1	210	8,32	2,05	2,322	0,920
11	« 9	507 ± 1	216	7,59	1,95	2,334	0,880
12	« 17	506,5 ± 1	267	10,0	2,10	2,426	1,000
13	« 6	508 ± 1	269,5	12,3	1,95	2,430	1,090
14	« 15	506 ± 1	319,0	15,1	2,00	2,504	1,180
15	« 7	506 ± 1	330,0	15,3	2,00	2,518	1,185
16	« 16	506,5 ± 1	373,0	19,1	2,10	2,572	1,280
17	« 18	506,5 ± 1	438,0	22,9	2,00	2,641	2,360

Tableau n° 10

Série E Température : 493°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n	log p_0	log v_0
1	E 5	494,0 ± 1	66,0	0,824	2,05	1,819	— 0,085
2	« 24	494,0 ± 1	68,75	0,912	2,25	1,837	— 0,040
3	« 25	493,0 ± 1	81,0	1,13	2,05	1,908	+ 0,055
4	« 20	493,2 ± 1	98,0	1,48	2,25	1,991	0,170
5	« 8	492,5 ± 1	107,0	1,55	2,0	2,029	0,190
6	« 27	493,4 ± 1	108,0	1,48	1,9	2,033	0,170
7	« 1	492,7 ± 1	109,5	1,71	2,0	2,039	0,235
8	« 3	493,0 ± 1	110,5	1.69	2,1	2,043	0,240
9	« 2	492,7 ± 1	112,0	1,74	2,0	2,049	0,240
10	« 21	493,2 ± 1	120,5	1,97	2,15	2,081	0,295
11	« 22	492,5 ± 1	156,5	3,01	2,25	2,194	0,480
12	« 10	493,2 ± 1	168,5	3,24	2,15	2,227	0,510
13	« 11	492,9 ± 1	173,0	3,20	2,0	2,238	0,505
14	« 15	493,5 ± 1	205,0	4,41	2,1	2,312	0,645
15	« 18	492,7 ± 1	210,5	4,50	1,95	2,323	0,655
16	« 26	493,6 ± 1	220,0	5.25	2,05	2,342	0,720
17	« 16	493,5 ± 1	220,5	4,95	1,95	2,343	0,695
18	« 19	492,7 ± 1	223,5	4,93	2,1	2,349	0,695
19	« 17	494,0 ± 1	234,5	5,47	1,8	2,370	0,740
20	« 12	492,0 ± 1	262,5	6.08	2,0	2,419	0,785
21	« 23	492,7 ± 1	281,0	6,74	1,85	2,448	0,830
22	« 14	493,4 ± 1	313,0	7,85	1,90	2,495	0,895
23	« 13	493,4 ± 1	378,5	10,48	1,90	2,578	1,020

Tableau n° 11

Série H, O I, O II, et O III Température : 477°C

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm./min.)	n	log p_0	log v_0
1	H 18	477,2 ± 1	66,5	0.417	2,00	1,822	— 0,380
2	O III 24	477,4 «	72,75		1,9	1,862	— 0,315
3	« 19	477,2 «	73,0		2,15	1,863	— 0,290
4	H 9	476,6 «	80,0	0,549	2,15	1,903	— 0,260
5	« 11	477,0 «	106,5	0,891	1,8	2,027	— 0,050
6	« 14	477,6 ± 2°C	109,5	0.897	2,2	2,039	— 0,047
7	« 4	476,4 ± 1°C	110,5	0,990	?	2,043	— 0,005
8	O I 1	477,6 « «	147,0	1,500	2,05	2,167	0,175
9	H 20	476,0 « «	154,0	1,520	?	2,187	0,180
10	O III 7	476,6 « «	158,0	1,620	1,9	2,198	0,210
11	« 2	475,5 « «	165,5	1,820	2,2	2.219	0,260
12	H 3	477,0 « «	169,5	1,870	2,0	2,229	0,270
13	« 19	477,0 « «	171,0	1,905	1,95	2,233	0,280
14	« 16	477,0 « «	204,0	2,400	?	2,309	0,380
15	O III 9	477,0 « «	212,5	2,57	1,80	2,327	0,410
16	O I 14	477,0 « «	«	2,72	2,05	«	0,435
17	O I 3	477,0 « «	216,5	2,580	2,1	2,335	0,410
18	O II 10	477,7 « «	223,0	2,630	2,2	2,348	0,420
	moyenne tableau n° 12	477°C « «	226,0	2,820	2,0	2,354	0,450
27	O I 13	477,0 « «	230,0	2,880	2,15	2,361	0,460
28	H 7	476,0 « «	259,0	3,320	2,05	2,413	0,520
29	« 1	477,4 « «	259,0	3,410	2,10	2,413	0,535
30	« 8	477,0 « «	263,5	3,530	1,95	2,421	0,550
31	« 6	477,2 « «	266,5	3,720	2,05	2,426	0,570
32	« 5	477,0 « «	271,0	3,720	2,05	2,433	0,570
33	O I 22	477,2 « «	355,0	5,63	2,0	2,550	0,750
34	O III 26	477,0 « «	394,0	6,24	1,85	2,595	0,795
35	H 12	477,0 « «	443,5	7,42	1,90	2,647	0,870

Tableau n° 12

Pression initiale : 226 mm. Hg Température : 477°C (Séries O I, O II, et O III)

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm./min.)	n série O I	n série O II	n série O III	log p_0	log v_0
19	O III 3	476,0 ± 1°C	225,0	2,89			1,90	2,352	0,460
20	« 8	478,0 «	«	2,82			1,75	«	0,450
21	O I 10	477,2 «	«	2,98	2,10			2,354	0,475
22	O II 19	477,0 «	«	2,57		2,2		«	0,410
23	O I 12	477,2 «	226,5	3,05	2,05			2,355	0,485
24	O III 5	476,5 «	«	2,92			1,85	«	0,465
25	O II 11	476,8 «	227,0	2,76		2,15		2,356	0,440
26	O III 6	477,0 «	«	2,78			1,85	«	0,445
		477,0 «	226,0	2,81				2,354	0,454

Tableau n° 13

Pression initiale : 225,5 mm. Hg Température : 473,5°C (Série O II, O III)

	n° de l'exp.	T(°C)	p_0 (mm. Hg)	v_0 (mm/min.)	n série O II	n série O III	log p_0	log v_0
1	O II 8	473,5 ± 1°C	224	2,34	2,25		2,350	0,370
2	« 8	« «	225	2,29	2,10		2,352	0,360
3	O III 1	474,0 «	«	2,46		1,80	«	0,390
4	O II 6	473,5 «	225,5	2,34	2,30		2,353	0,370
5	« 5	« «	226,5	2,40	2,30		2,355	0,380
6	« 7	473,0 «	«	2,24	2,15		«	0,350

Tableau n° 14

Ordre n (en fonction du temps) (tableau général)

	Temp. (°C)	valeur min.	valeur max.	moyennu	écart moyen	nombre d'exp.	Observations
P III	577,5	1,7	2,0	1,85	± 0,1	9	pas de variation systématique avec p_0
K	564	1,65	2,1	1,88	± 0,1	11	variation systématique croissante avec p_0
G	542,5	1,65	2,0	1,80	± 0,1	19	pas de variation systématique avec p_0
P II	526	1,65	1,85	1,74	± 0,05	7	« « « « « «
P I	515	1,7	1,95	1,82	± 0,1	6	
F	512	1,5	2,0	1,83	± 0,13	16	variation systématique croissante avec p_0
B	506,5	1,75	2,3	2,05	± 0,13	17	« « décroissante « «
E	493	1,8	2,25	2,04	± 0,1	23	« « « « »
H	477	1,8	2,2	2,02	± 0,1	12	pas de variation systématique avec p_0
O I	«	2,0	2,15	2,07	± 0,05	7	« « « « « «
O III	«	1,75	2,2	1,90	± 0,1	9	« « « « « «
O II	477 473,5	2,1	2,3	2,20	± 0,1	8	

A) Quoique l'ordre n soit déterminable par la méthode proposée à 0,2 près (erreur maxima), on constate des écarts nettement supérieurs à ce chiffre, entre les valeurs n des différentes expériences. La valeur minima est 1,50 (série F) et la valeur maxima 2,30 (séries B et O II) ; de même, comme on le voit sur le tableau n° 14, les valeurs moyennes varient de 1,75 (série P II) à 2,20 (série O II).

L'ensemble des résultats, malgré un nombre assez considérable d'expériences (151 expériences rapportées), ne permet pas de reconnaître une loi, même grossière, de ces variations (tableau n° 14). Si certaines séries (K et F) laissent soupçonner une augmentation systématique de l'ordre n quand la pression croît, d'autres au contraire semblent montrer que la pression a un effet inverse (*) (séries B et E), ou n'a pas d'influence (les autres séries). Dans les limites des pressions étudiées, il paraît donc préférable de conclure qu'il n'y a pas de relation nette entre l'ordre n et la concentration initiale.

Il est possible que la température ait une influence sur la valeur n ; en effet, on remarque (tableau n° 14) que pour les températures supérieures à 510°C environ, toutes les valeurs moyennes de l'ordre n sont inférieures à 2,0 et que, pour les températures inférieures à 510°C, toutes ces valeurs, sauf une (série O II), sont supérieures à 2,0 (**). Cependant la transition entre ces deux cas paraît très brutale, et les considérations suivantes montreront qu'il est difficile d'accorder beaucoup de crédit à cette observation.

Il est manifeste que pour des conditions de température et de pression identiques, les valeurs de n dans une même série d'expériences se groupent étroitement autour d'une valeur moyenne, qui varie largement d'une série à l'autre. Cette observation est très nette pour les expériences à 477°C et à 225 mm. Hg dans les trois séries O I, II, et III (voir le tableau n° 12) ; on peut également comparer de ce point de vue les séries B et F pour lesquelles la différence de température est faible. Ceci laisse supposer que les conditions de nos expériences ont varié à notre insu malgré le soin pris pour réaliser des conditions identiques. Des auteurs qui ont étudié le même sujet, seul Travers [2] a signalé cette difficulté.

Les nombreux essais que nous avons faits pour améliorer la reproductibilité des résultats nous ont permis de déceler deux des causes vraisemblablement multiples de ce phénomène.

B) Des *quantités extrêmement faibles d'air* imputables à des fuites apparemment négligeables de l'appareil, *suffisent pour modifier profondément l'allure de la réaction, en augmentant à la fois l'ordre n et la vitesse initiale.*

Par exemple, à 477°C et pour une pression initiale de 225 mm. Hg d'acétaldéhyde, il suffit de 0,001 % d'oxygène, (soit 0,01 mm. Hg environ d'air), pour doubler la vitesse initiale et rendre la valeur n voisine de 6.

(*) La variation de n en fonction inverse de la pression se comprendrait assez bien en supposant une certaine pression, très faible et constante, d'air dans l'appareil. L'influence de l'oxygène [3], qui tend à augmenter la valeur de n, étant proportionnelle à la teneur en O^2 de l'acétaldéhyde, cet effet serait plus sensible à basse pression qu'à haute pression.

(**) Signalons à ce sujet que deux expériences faites à 450°C donnent $n = 1,90$ et $n = 1,85$.

Cette extrême sensibilité de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde à l'oxygène a fait l'objet d'une longue étude expérimentale que nous exposerons plus tard ([3]). Il nous suffira de dire pour l'instant qu'on a pu déterminer la limite inférieure de sensibilité de la réaction à l'oxygène, et que, *pour toutes les expériences rapportées ici*, nous nous sommes assurés que *cette cause d'erreur n'intervient pas*, grâce à l'emploi d'acétaldéhyde complètement débarrassée d'air et à une étanchéité suffisante et contrôlée de l'appareil.

C) L'état de la paroi de la fiole de quartz joue un rôle certain. *Il n'est possible d'obtenir des résultats suffisamment reproductibles et des valeurs n voisines de 2 que pour une paroi « empoisonnée ».*

Nous avons essayé de caractériser l'état de la paroi, du moins grossièrement, de la façon suivante. Une expérience étant terminée, la fiole de quartz est évacuée sous un vide de 10^{-5} mm. Hg pendant plusieurs heures. L'aspiration étant interrompue et la fiole de quartz restant en communication avec la « rampe » et la jauge de Mac Leod, on mesure la pression du gaz désadsorbé de la paroi (*) au bout d'un temps déterminé (10 minutes ou 2 heures). Nous appellerons cette pression l' « indice de désadsorption » et nous le désignerons par i.

Les résultats d'une série d'essais sont donnés au tableau n° 15. Nous y définissons trois modes d'évacuation :

a) l'évacuation « sommaire » pour laquelle la fiole est vidée très rapidement, de telle sorte qu'il reste une pression de 1 mm. Hg environ des gaz de l'expérience achevée ;

b) l'évacuation « standard » (évacuation de 4 H environ à la température de l'expérience) habituellement employée, pour laquelle l'indice de désadsorption est compris entre 10^{-4} et 10^{-3} mm. Hg en 10 minutes ;

c) l'évacuation « poussée », obtenue par une aspiration de plusieurs jours à 700° C environ, et telle que l'indice de désadsorption soit compris entre 10^{-4} et 10^{-3} mm. Hg en 2 heures.

Nous voyons (tableau n° 15) que les résultats sont pratiquement les mêmes pour les deux premiers modes d'évacuation. On peut même effectuer une expérience, en ajoutant de l'acétaldéhyde frais sur les produits finaux d'une expérience précédente, sans altérer les résultats ; il faut que la teneur en produits de réaction soit supérieure à 20 à 30 % de la pression totale initiale, pour qu'on puisse déceler un effet retardateur sensible (voir chapitre VI).

Cependant si l'évacuation est « poussée », de manière que l'indice de désadsorption devienne 10 fois plus petit environ que dans l'évacuation « standard », on observe une augmentation nette de la vitesse initiale et de l'ordre n, ainsi qu'un abaissement sensible du point final de la réaction (p_∞ / p_0) ce qui marque l'apparition d'une réaction de condensation. Un effet semblable mais plus accentué est observé si la fiole en quartz, détachée de l'appareil, a été préalablement lavée à NO^3H fumant, puis abondamment à l'eau distillée, et enfin séchée sous vide en chauffant au rouge-vif. Dans un cas comme

(*) La quantité de gaz émise par les parties froides de l'appareil est absolument négligeable, par rapport à la quantité désadsorbée de la fiole de quartz.

dans l'autre le salissement de la paroi est très rapide. Il suffit de faire une seule expérience dans la paroi « propre » pour que les résultats ultérieurs, après évacuation sommaire ou « standard », reviennent à la normale.

TABLEAU N° 15

Influence de la désadsorption de la fiole sur la vitesse de la réaction

N° de l'exp.	T°C	p_0 mm. Hg	n	v_0 mm./min.	Δp_∞ en % de p_0	Conditions de désadsorption
0.II. 5	473,5 + 1°C	226,5	2,3	2,40	98,5 %	Évacuation sommaire
« 6	« «	225,5	2,3	2,34	96,0 %	« «
« 7	473,0 «	226,5	2,15	2,24	98,0 %	« «
« 8	473,5 «	224,0	2,25	2,34		« «
« 9	« «	225,0	2,1	2,29	97,5 %	« «
« 1	473,5 «	229,0	3.5	2,73		Évac. « poussée » ($i = 0,5.10^{-4}$ en 2H)
« 2	« «	228,0	3,0	2,99	88,0 %	« « ($i = 2,8.10^{-4}$ en 2H)
« 4	472,5 «	224,5	3,1	3,45	85,0 %	« « ($i = 5,0.10^{-4}$ en 2H)
« 19	477,0 + 1°C	225,0	2,2	2,57	98,5 %	Évacuation sommaire
« 10	477,7 «	223,0	2,2	2,63	97,0 %	Évac. « standard » ($i = 5.10^{-4}$ en 10′)
« 11	476,8 «	227,0	2,15	2,76		« « ($i = 3.10^{-4}$ en 10′)
« 17	476,8 «	226,5	3,5	3,42		Évac. « poussée » ($i = 4,5.10^{-4}$ en 2H)
« 18	477,5 «	224,0	3,2	3,64	91,0 %	« « ($i = 2,9.10^{-4}$ en 2H)
« 21	477,0 «	225,0	5,5	4,52	82,0 %	Fiole lavée à NO_3H
« 22	476,0 «	227,5	4,4	5,35		
« 23	477,2 «	223,5	4,9	4,21	84,0 %	

Ces observations sommaires, qui sont confirmées par les expériences de VERHOEK rapportées par WINKLER et HINSHELWOOD ([8]) (voir p. 20), doivent être rapprochées des résultats obtenus par TRAVERS et SEDDON ([9]) (voir p. 17) dans une fiole en quartz lavée pendant plusieurs heures à 600°C avec de l'hydrogène ; il est vraisemblable que ce traitement détruit la couche adsorbée à la paroi.

Il y a donc lieu de distinguer deux techniques bien différentes : technique en vase « propre » et technique en vase « empoisonné ».

Les résultats de VERHOEK et les quelques expériences que nous venons de rapporter (tableau n° 15) montrent que, dans un récipient « propre », une réaction de condensation vient s'ajouter à la réaction de décomposition, ce qui complique à la fois l'expérimentation et l'interprétation des phénomènes. D'autre part, la reproductibilité des expériences est très mauvaise dans ces conditions. Avec la technique du lavage à l'hydrogène, TRAVERS et SEDDON se sont heurtés également à ces difficultés.

Il nous a donc paru préférable d'étudier la réaction dans les conditions où elle s'offre à nous sous l'aspect *le plus simple*, c'est-à-dire dans une paroi « empoisonnée ». Tous les résultats exposés (tableaux n°s 3 à 13) se rapportent à cette condition. Nous avons vu au chapitre II que dans ce cas, la réaction peut être considérée comme entièrement homogène et que la méthode manométrique est alors certainement applicable. *Dans l'ensemble, les résultats qu'on obtient sont suffisamment reproductibles pour qu'on puisse déduire des conclusions intéressantes de cette étude.*

Si les deux facteurs dont nous venons de décrire l'influence sur l'allure de la réaction (influence des traces d'oxygène et influence de l'état de la paroi) fournissent d'utiles renseignements pour l'expérimentation, ils n'expliquent cependant pas complètement, même d'une façon purement qualitative, les divergences que nous avons observées dans la valeur de l'ordre n de toutes nos expériences. Ceci n'est pas exceptionnel. Des difficultés analogues se rencontrent d'une façon très générale dans toutes les expériences de cinétique chimique en phase gazeuse ; les résultats obtenus ne dépendent pas seulement des conditions actuelles mais également des conditions antérieures, c'est-à-dire de l' « histoire » de la paroi ([10]). Le récipient utilisé évolue en fonction du temps suivant un phénomène extrêmement complexe, soit par transformation de la couche adsorbée, soit par transformation de la paroi elle même (cristallisation, fissuration). Et on ne connaît pas à l'heure actuelle de moyen efficace de réaliser une paroi toujours identique à elle même, ni aucun test permettant de caractériser convenablement son état (*).

D) *En résumé*, nous admettons donc, en première approximation et à titre provisoire (voir chap. VI p. 68), que l'ordre n en fonction du temps est voisin de 2 (la moyenne de toutes les expériences rapportées est égale à 1,95), dans les conditions pour lesquelles nos expériences ont été faites, c'est-à-dire dans une paroi en quartz *empoisonnée*. Nous sommes ainsi d'accord avec Hinshelwood et ses collaborateurs ([4]) ([5]) et avec Kassel ([6]) qui ont estimé, par une méthode d'ailleurs très sommaire, que l'ordre 2 est le plus représentatif de chaque expérience.

Cependant l'exposé précédent nous permet d'insister dès maintenant sur ce point que cette valeur $n = 2$ n'est pas susceptible d'une mesure précise et *qu'elle varie notablement d'une expérience à l'autre*. Cette remarque est importante. Elle nous sera très utile pour discuter les résultats de Kassel (p. 46), et plus tard, la théorie de Fletcher et Hinshelwood ([7]). Elle constitue une objection grave à toutes les conclusions qu'on a tirées de considérations sur les valeurs de durée de réaction (t_{50} par exemple) qui dépendent essentiellement de l'ordre n.

II. Ordre n_0 en fonction des données initiales ou « ordre vrai ». — Contrairement à ce que nous venons de constater pour l'ordre n, l'ordre n_0 en fonction des données initiales, c'est-à-dire comme nous l'avons défini l' « *ordre vrai* » de la réaction, est *très net et égal à 3/2*.

Les différentes valeurs, mesurées par détermination graphique des pentes des droites $\log v_0 = f(\log p_0)$ de la figure 9, sont les suivantes :

Temp. (°C)	577,5	564	542,5	526	515	512	506,5	493	477
n_0	1,49	1,51	1,47	1,50	(1,44)	1,50	1,52	1,48	1,52

(*) Dans les recherches sur la catalyse hétérogène, on réalise parfois une paroi suffisamment identique à elle-même en chauffant celle-ci à haute température (700 à 1 000°C). Ce procédé a été utilisé pour les réactions homogènes. Dans le cas qui nous intéresse, cette technique n'offre aucun avantage ; la réaction se complique d'une réaction de condensation et les résultats sont encore plus difficilement reproductibles qu'en vase empoisonné (voir expériences avec évacuation « poussée » du tableau n° 15).

La valeur $n_0 = 1,44$ à 515° C, qui s'écarte le plus de la valeur moyenne ($n_0 = 3/2$), ne doit pas retenir l'attention, étant donné la zone très restreinte de pression sur laquelle cette série d'expériences a été faite.

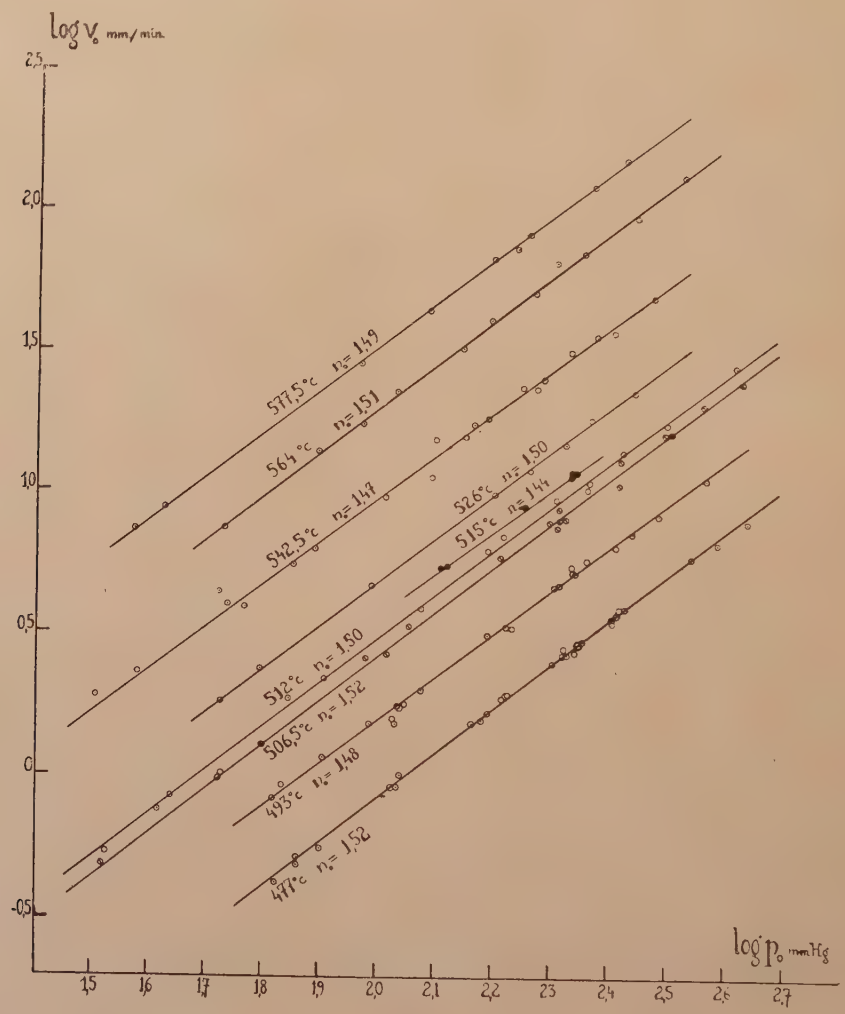


Fig. 9

III. Loi formelle générale de la réaction. — Considérons le cas général d'une réaction qui est représentable par deux ordres, suivant qu'on considère la vitesse en fonction du temps (ordre n), ou la variation de la vitesse initiale avec la concentration initiale (ordre n_0).

Pour chaque expérience, considérée séparément, la vitesse obéit à l'expression :

(1) $$-\frac{dc}{dt} = v = k.c^n$$

La seule condition qui soit imposée à la grandeur k, est de rester constante pour le cours tout entier de chaque expérience. La température étant invariable, cette valeur peut varier d'une expérience à l'autre, si la concentration initiale n'est pas la même.

On peut également écrire, pour chaque expérience :

$$-\frac{dc}{dt} = v = k'\left(\frac{c}{c_0}\right)^n$$

Cette transformation revient à adopter, pour chaque expérience, la concentration initiale comme unité de concentration, c'est-à-dire à modifier la valeur numérique de la constante k. La nouvelle constante k' est évidemment égale à la vitesse initiale v_0 (pour $c = c_0$ on a $v = v_0 = k'$) ; on a donc :

$$-\frac{dc}{dt} = v = v_0\left(\frac{c}{c_0}\right)^n$$

D'autre part, les vitesses initiales obéissent à la loi : (2), $v_0 = k_0 \cdot c_0^{n_0}$, dans laquelle k_0 représente une constante de vitesse véritable, c'est-à-dire dépendant exclusivement de la température.

La loi cinétique générale d'une réaction à ordre double est donc :

$$-\frac{dc}{dt} = v = k_0 c_0^{n_0 - n} c^n \tag{3}$$

Il est évident que la loi des vitesses initiales s'en déduit immédiatement ; il suffit de faire $c = c_0$ et $v = v_0$ dans l'équation générale.

Dans le cas de la décomposition thermique homogène de l'acétaldéhyde gazeuse où nous admettons $n = 2$ et $n_0 = 3/2$, la *loi générale sera* :

$$-\frac{dc}{dt} = v = \frac{k_0}{\sqrt{c_0}} \cdot c^2 \tag{4}$$

Cette relation, qui suppose l'ordre n rigoureusement égal à 2, n'est évidemment qu'approximative. Nous reviendrons d'ailleurs sur cette formule à deux reprises :

1°) Dans le chapitre suivant nous calculerons l'énergie d'activation de la réaction, c'est-à-dire la loi donnant la valeur de k_0 en fonction de la température. A ce sujet, nous calculerons, sur quelques exemples, différentes vitesses à partir la formule (4) pour les comparer aux vitesses observées. La concordance est satisfaisante (voir tableau n° 17 p. 54).

2°) D'autre part, dans le chapitre VI, nous rechercherons la cause de l'existence des deux ordres n et n_0. L'influence retardatrice des produits de la réaction, que nous avons observé expérimentalement, fournit une explication satisfaisante. Ceci nous amènera à proposer une nouvelle loi générale de la vitesse, théoriquement fondée mais mathématiquement plus compliquée. L'impossibilité de déterminer l'ordre n (en fonction du temps) d'une façon précise, diminue considérablement la valeur pratique de cette nouvelle loi, de telle sorte que, dans l'état actuel

des choses, la formule empirique précédente reste la *loi formelle la plus commode* de la vitesse de pyrolyse homogène de la vapeur d'acétaldéhyde.

IV. Etude comparative de l'ensemble des résultats connus. — Trois mémoires ont déjà été publiés sur l'étude de la vitesse de décomposition thermique homogène de l'acétaldéhyde gazeuse. Ce sont les travaux de HINSHELWOOD et HUTCHINSON (1926) ([4]) et de KASSEL (1930) ([6]) que nous avons brièvement analysés dans notre introduction (p. 4 et 5), et en 1933 le travail plus détaillé de FLETCHER et HINSHELWOOD ([5]).

Ces différents groupes d'expériences offrent de nombreuses divergences. HINSHELWOOD et HUTCHINSON insistent sur l'ordre 2 en fonction du temps, et interprètent la réaction comme bimoléculaire simple. HINSHELWOOD, dans son second travail en collaboration avec FLETCHER, revient sur cette opinion, et base entièrement l'interprétation de la réaction — qui serait la somme de plusieurs processus quasi-monomoléculaires indépendants — sur les valeurs t_{50} mesurées expérimentalement. KASSEL conclut en disant que « la variation de la vitesse avec la pression initiale est celle d'une réaction d'ordre 5/3, mais l'ordre 2 est celui qui représente le mieux la variation de la vitesse au cours d'une expérience considérée séparément ». De ce fait la réaction ne serait ni bimoléculaire, ni monomoléculaire, mais complexe.

Dans notre travail, qui constitue la quatrième recherche indépendante sur le même sujet, nous observons l'existence de deux ordres : l'ordre $n = 2$ en fonction du temps, d'ailleurs mal défini, et l'ordre $n_0 = 3/2$ en fonction des données initiales.

Les divergences entre ces recherches, qui mènent à des interprétations théoriques très différentes, sont-elles réelles ou seulement apparentes ? C'est la question qu'il nous a paru utile d'examiner, en nous reportant directement aux chiffres qui ont été publiés par nos prédécesseurs.

a) *Résultats de Fletcher et Hinshelwood* ([5]). — L'ordre $n_0 = 3/2$ qui est la grandeur la plus intéressante de la cinétique considérée, est complètement confirmée par les résultats de FLETCHER et HINSHELWOOD.

Ces auteurs ne se sont pas intéressés à cet ordre et ne l'ont pas déterminé. D'une manière générale, ils accordent peu de valeur aux vitesses initiales, en donnant pour raison que la détermination de ces grandeurs n'est pas précise. Les vitesses initiales sont cependant très importantes, et d'autre part on peut obvier facilement, par la méthode que nous avons proposée, à l'imprécision de leur mesure ([1]).

En dressant les droites $\log v_0 = f(\log p_0)$ (fig. 10), d'après les résultats publiés (*), on obtient les valeurs suivantes de n_0 :

(*) Les auteurs donnent les valeurs de v_0 pour les pressions supérieures à 10 mm. Nous avons déterminé v_0 pour les deux plus faibles pressions étudiées (0,274 et 1,675 mm.), grâce aux courbes d'expérience reproduites dans le mémoire.

T°C	p_0 maxima (mm. Hg)	p_0 minima (mm. Hg)	n_0
560°	415	0,274	1,54
516°	356	9,4	1,55
496°	1156	120	1,50

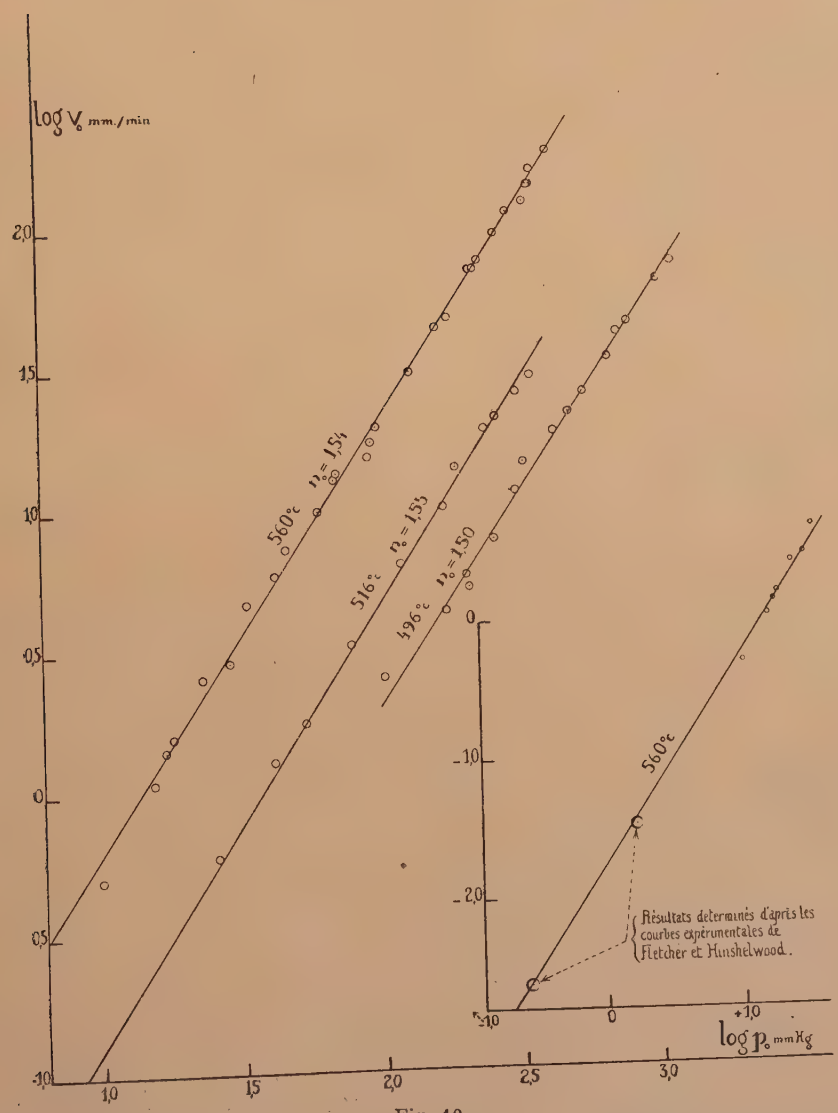


Fig. 10.

Les expériences de FLETCHER et HINSHELWOOD ayant été faites sur une zone très étendue de pression, ces déterminations permettent d'élargir les limites

pour lesquelles nous avons précédemment formulé une conclusion. *Sur toute la zone de pression explorée à l'heure actuelle, qui s'étend de 0,3 à 1160 mm. Hg environ, l'ordre « vrai » n_0 de la réaction est égal à 3/2.* Les résultats de KASSEL confirment qualitativement cette conclusion. En effet, si la valeur $n_0 = 5/3$ que KASSEL propose paraît inexacte comme nous le montreront bientôt, il n'en reste pas moins que la loi formelle des vitesses initiales reste la même pour toute la région de pression que cet auteur a étudiée, de 1 à 1150 mm. Hg environ.

Pour l'ordre n en fonction du temps, les résultats de FLETCHER et HINSHELWOOD sont également tout à fait analogues à ceux que nous avons décrits. FLETCHER et HINSHELWOOD se contentent d'estimer l'ordre n en calculant le rapport : durée de décomposition moitiée / durée de décomposition un tiers. Cette valeur, $(t_{1/2}/t_{1/3})$, restant voisine de 2, les auteurs concluent que chaque expérience est « approximativement bimoléculaire ».

A la vérité, la valeur de $t_{1/2}/t_{1/3}$ varie dans de larges limites : de 1,87 à 2,12. Etant donné que le rapport considéré est égal à 1,72 pour $n = 1$, à 2,00 pour $n = 2$ et à 2,40 pour $n = 3$ (1), ces limites de variation indiquent que l'ordre n peut s'écarter notablement de 2.

A chaque valeur de n correspond une valeur du rapport $t_{1/2}/t_{1/3}$; on peut donc, inversement, déduire n de la valeur $t_{1/2}/t_{1/3}$ (*). On s'aperçoit alors que, pour la série à 560°C, n varie de 1,53 à 2,22 avec une valeur moyenne de 1,77 et que, pour la série à 516°C, n varie de 1,65 à 2,25 avec une valeur moyenne de 1,98. Ces expériences ne laissent pas paraître de variation systématique de n avec la pression. Au contraire on observe, du moins grossièrement, une diminution de n quand la pression augmente, pour les expériences à 496°C ; pour cette série, les valeurs extrêmes de n sont 1,75 et 2,35 avec une valeur moyenne de 2,10. En définitive, les phénomènes que nous avons observés se retrouvent d'une façon très semblable dans les résultats de FLETCHER et HINSHELWOOD.

b) *Résultats de Kassel* (6). — Pour établir la valeur de n, KASSEL utilise une variante de la méthode d'intégration (l'équation 4 *bis* de la page 24) et pose :

$$\log k(t_{40} - t_{10}) = \text{constante} - (n_0 - 1) \log p_0$$

En construisant le graphique $\log k(t_{40} - t_{10}) = f(\log p_0)$, KASSEL observe que la majorité des points expérimentaux s'alignent assez convenablement sur la droite de pente 0,66 ; l'ordre cherché de la réaction est donc $n_0 = 5/3$.

A la vérité, le graphique de KASSEL permet de déterminer trois valeurs de l'ordre : 1,66 pour les séries à 487°C et 517°C (première série), 1,72 pour les expé-

---

(*) Ce procédé n'est pas rigoureux. Si à chaque valeur de n correspond une seule valeur du rapport considéré, l'inverse n'est pas vrai ; on peut facilement imaginer de nombreuses courbes, représentables par une équation différente de l'équation $v = k.c^n$, qui donneraient la valeur mesurée du rapport $t_{1/2}/t_{1/3}$. Cependant un cas de ce genre est bien improbable, puisqu'on sait à l'avance que la courbe doit obéir à la loi classique. Nos résultats nous ont montré que la méthode proposée est presque toujours valable. D'ailleurs, FLETCHER et HINSHELWOOD donnent, pour quatre expériences, le rapport $t_{2/3}/t_{1/2}$, à côté du rapport $t_{1/2}/t_{1/3}$. Les valeurs de n qu'on déduit de l'un et de l'autre concordent d'une façon satisfaisante.

riences à 517°C (deuxième série) et une valeur nettement plus basse : 1,40 pour les expériences à 447°C.

De plus, la formule utilisée par KASSEL suppose que l'ordre n (en fonction du temps) est *le même pour toutes les expériences*. Or ce n'est pas le cas, comme nous l'avons montré. De ce fait, il peut s'introduire une erreur importante sur la valeur n_0 déduite de l'équation précédente. Il n'est pas possible de savoir si cette erreur est intervenue dans les déterminations de KASSEL, car cet auteur ne donne aucune précision sur l'ordre n (en fonction du temps). Cependant nous voudrions montrer sur un exemple que le principe de la détermination n'est pas correct.

Considérons par exemple la série des expériences à 496°C d'HINSHELWOOD (voir p. 46) et cherchons à déterminer l'ordre « vrai » n_0, en utilisant les valeurs t_{50} qui ont été mesurées. Considérons pour cela la formule générale, qui exprime la vitesse d'une réaction ayant un ordre double :

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 c_0^{\,n_0 - n} \cdot c^n$$

L'intégration de cette équation donne :

$$k_0 c_0^{\,n_0 - n} = \frac{1}{(n-1)t}\left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{\,n-1}}\right);$$

c étant la concentration au temps t. On en déduit facilement, pour $c = \frac{1}{2}c_0$,

$$t_{50} = \frac{1}{k_0 c_0^{(n_0-1)}}\left(\frac{2^{(n-1)}-1}{n-1}\right)$$

En admettant que la valeur de n reste la même pour toutes les expériences, on peut écrire :

$$\log t_{50} = -(n_0 - 1)\log c_0 + \text{constante.}$$

La valeur n_0 se déduit donc immédiatement de la pente de la droite $\log t_{50} = f(\log c_0)$, et on obtient $n_0 = 1{,}61$ (la détermination de n_0 par les vitesses initiales nous a donné précédemment $n_0 = 1{,}54$ (voir p. 45)). Remarquons que cette valeur est plus près de 5/3 que de 3/2.

Cependant, nous savons que la valeur n varie suivant l'expérience considérée et — ce qui est plus grave — qu'elle varie systématiquement avec la concentration initiale dans l'exemple choisi. Pour faire une détermination correcte de n_0 on doit donc adopter la formule :

$$\log t_{50} - \log\frac{2^{n-1}-1}{n-1} = -(n_0 - 1)\log c_0 + \text{constante.}$$

La valeur $\left(\log t_{50} - \log\frac{2^{n-1}-1}{n-1}\right)$ de chaque expérience a été portée en fonction de $\log c_0$. La pente de la droite obtenue est $n_0 = 1{,}49$, c'est-à-dire très sensiblement $n_0 = 3/2$.

Cette correction peut d'ailleur agir en sens inverse, si les valeurs n des expériences marquent une augmentation quand la pression initiale croît. Par exemple pour la série K de nos expériences (tableau n° 4), on détermine à partir des valeurs t_{50} un ordre $n_0 = 1,42$. En faisant intervenir la correction on obtient $n_0 = 1,49$.

Il est bien improbable que dans le travail de Kassel l'ordre n soit resté le même pour toutes les expériences. Les déterminations de la valeur n_0 que cet auteur a données sont donc douteuses (*). Vraisemblablement l'ordre n (en fonction du temps) a diminué systématiquement avec la pression. En effet, expérimentalement, la cause d'erreur la plus à craindre (* *) est une contamination légère par l'air. On peut s'attendre dans ce cas (voir p. 38 la note au bas de la page) à une diminution de l'ordre n quand la pression augmente, c'est-à-dire à une diminution de l'ordre n_0 déterminé par les valeurs t_{50} ou par les différences de durées $(t_2 - t_1)$.

En définitive, par manque de données il est impossible de reprendre les déterminations de Kassel, mais le principe de ces déterminations est incorrect; l'erreur qu'il y a à craindre expliquerait l'écart entre la valeur $n_0 = 5/3$ proposée par Kassel et la valeur $n_0 = 3/2$.

c) *Résultats de Hinshelwood et Hutchinson* (4). — On ne peut pas tirer beaucoup de renseignements du premier travail d'Hinshelwood. La droite $\log t_{50} = f(\log p_0)$, pour la seule série d'expériences dont les résultats sont publiés, donne $n_0 = 1,63$. L'ordre n a été estimé par le rapport des durées $t_{3/4}/t_{1/2}$ sur cinq expériences seulement ; il est donc impossible de calculer la correction qu'il faut vraisemblablement appliquer à cette détermination. On pourrait répéter à ce sujet, ce que nous venons de dire au sujet des expériences de Kassel.

d) *Conclusion.* — Les divergences ne sont qu'apparentes entre les différentes recherches qui ont été entreprises sur la vitesse de décomposition thermique de l'acétaldéhyde.

La preuve en est faite pour le travail de Fletcher et Hinshelwood. En appliquant aux résultats de ces auteurs la méthode de détermination des ordres que nous avons proposée, on observe une excellente concordance sur tous les points entre ces résultats et les nôtres. Bien qu'il soit impossible, par manque des données, de faire cette comparaison dans le détail sur les résultats de Kassel,

---

(*) Pour faire une détermination de l'ordre n_0 par le procédé employé par Kassel, on dispose de la formule :

$$t_{40} - t_{10} = \frac{1}{k_0 \cdot c_0^{(n_0-1)}} \cdot \frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{(1-0,4)^{(n-1)}} - \frac{1}{(1-0,1)^{(n-1)}} \right)$$

soit

$$\log (t_{40} - t_{10}) = -(n_0 - 1) \log c_0 - \log k_0 + \log A$$

où A est, comme on le voit facilement, une fonction des taux de décomposition choisis (10 % et 40 %) et de l'ordre n. Il faudrait porter $\log (t_{40} - t_{10}) - \log A$ (et non pas $\log(t_{40} - t_{10})$ uniquement) en fonction de $\log c_0$.

(**) Aucune précaution particulière n'a été prise à ce sujet. Fletcher et Hinshelwod ont lavé, par trois fois, la fiole à réaction avant l'expérience avec la vapeur de l'acétaldéhyde utilisée pour l'expérience.

nous avons montré qu'il y a de très fortes présomptions de croire que les déterminations de KASSEL sont entachées d'une erreur dont la correction diminuerait la valeur trouvée de n_0. Les déterminations par une méthode correcte conduisant à la valeur $n_0 = 3/2$, sont d'ailleurs en plus grand nombre (12 mesures) que celles qui ont amené KASSEL à proposer la valeur $n_0 = 5/3$ (3 mésures).

Tout ceci confirme l'existence et la valeur des deux ordres que nous avons proposés pour décrire la cinétique de la réaction étudiée, et fournit d'autre part un exemple précis de l'utilité d'adopter dans l'étude des vitesses de réactions les méthodes de représentation que nous avons précédemment développées (1).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir chap. III.
(2) TRAVERS. — *Nature* (134), **1934**, p. 569.
(3) Voir chap. VII.
(4) HINSHELWOOD et HUTCHINSON. — *Proc. Roy. Soc.* (111A), **1926**, p. 380.
(5) FLETCHER et HINSHELWOOD. — *Proc. Roy. Soc.* (146A), **1933**, p. 41.
(6) KASSEL. — *J. Phys. chem.* (34), **1930**, p. 1166.
(7) Voir chap. VIII.
(8) WINKLER et HINSHELWOOD. — *Proc. Roy. soc.* (149 A) ; **1935**, p. 355.
(9) SEDDON et TRAVERS. — *Proc. Roy. soc.* (156 A), **1936**, p. 234.
(10) LETORT. — *Conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques.* Coll. Actual. Scient. Hermann Ed. **1937**, n° 510, p. 10.

CHAPITRE V

ÉNERGIE D'ACTIVATION DE LA RÉACTION

I. Loi physique utilisée. — A côté de la loi empirique d'Arrhénius, pour calculer l'énergie d'activation d'une réaction, plusieurs formules légèrement différentes ont été proposées récemment par HINSHELWOOD et par KASSEL dans le cas du processus bimoléculaire, par RICE et RAMPSPERGER et par KASSEL dans le cas du processus monomoléculaire [1]. Ces formules, qui cherchent à interpréter la loi empirique par la théorie de l'activation par collisions, supposent un certain nombre d'hypothèses qui ne sont pas directement applicables à un processus complexe. De ce fait elles ne présentent aucun avantage dans le cas qui nous intéresse.

Nous avons donc basé notre calcul sur la loi classique d'Arrhénius, qui se trouve d'ailleurs en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Cette loi s'exprime par la relation :

$$\log k = \log C - \frac{E}{2{,}3026\ RT} \tag{1}$$

soit :

$$E = \frac{2{,}3026\ R\ (\log k' - \log k'')}{\left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}\right)}\ ; \tag{2}$$

k représente les constantes de vitesse, C une constante numérique dite « constante d'action », E l'énergie d'activation d'Arrhénius, R la constante universelle des gaz et T les températures absolues. E étant exprimée en gramme-calories, R est égal à 1,986.

II. Variation de la constante de vitesse avec la température. — Nous avons calculé l'énergie d'activation de la réaction en utilisant *exclusivement* les vitesses initiales qui, comme nous l'avons fait observé, sont les seules données susceptibles d'une représentation mathématique cohérente.

Les constantes de vitesses k_0, ou plus précisément leurs logarithmes vulgaires, ont été calculées grâce aux droites du graphique 9, p. 42, en posant :

$$\log k_0 = \log \varphi_0 - \frac{3}{2} \log p_0.$$

Les pentes n_0 étant en réalité légèrement différentes de 3/2, ce calcul a été fait pour différentes pressions initiales : 50, 100, 150, ...450 mm. Hg. Pour chaque température, nous avons adopté pour k_0 la moyenne de ces déterminations. Ces

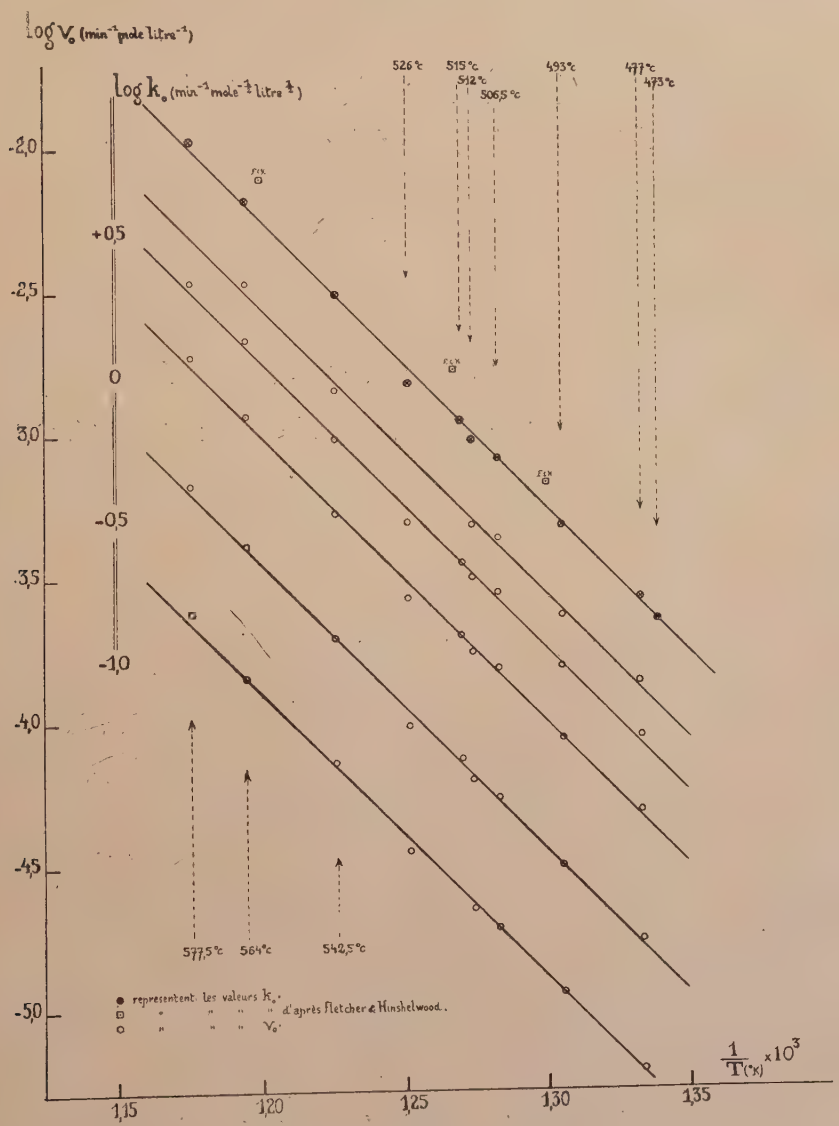


Fig. 11.

valeurs sont données dans le tableau n° 16 (deuxième colonne). Pour les expériences à 473,5°C, qui ont été faites aux environs de la même pression initiale, k_0 a été calculé en posant :

$$p_0 \text{ (moyen)} = 225{,}5 \text{ et } \log \varphi_0 \text{ (moyen)} = 0{,}366.$$

Dès qu'il s'agit de comparer les résultats pour différentes températures, il est évidemment impossible de conserver les unités pratiques, pour lesquelles la concentration est exprimée par la pression. De l'équation fondamentale : $v_0 = k_0 \cdot c_0^{n_0}$, on voit que les dimensions de la constante de vitesse sont : (durée) $^{-1}$ (concentration)$^{(1-n_0)}$. D'autre part, l'acétaldéhyde se comportant comme un gaz parfait aux températures considérées, on sait qu'une concentration de 1 mole par litre correspond à une pression de : $22{,}4 \times 760 \times \frac{T}{273}$ mm. Hg à la température T(°K) considérée. Dans le cas qui nous intéresse, on passera donc des valeurs exprimées dans les unités pratiques aux valeurs cherchées en posant :

$$\log k_{0(\text{minute}^{-1}\,\text{mole}^{-1/2}\,\text{litre}^{1/2})} = \log k_{0(\text{unités pratiques})} + \frac{1}{2}\log\frac{22{,}4 \times 760}{273} + \frac{1}{2}\log T.$$

Ces valeurs, données dans la troisième colonne du tableau suivant, sont portées en fonction de l'inverse de la température dans le graphique 11 (points ronds croisés).

TABLEAU N° 16

T(°C)	log k_0 Unités pratiques	log k_0 $\text{min}^{-1}\left(\frac{\text{mole}}{\text{litre}}\right)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{T(°K)} \times 10^3$
477	— 3,0872 ± 0,0045	— 0,7522 ± 0,0045	1,3333
493	— 2,8300 ± 0,0060	— 0,4905 ± 0,0060	1,3055
506,5	— 2,5942 ± 0,0055	— 0,2509 ± 0,0055	1,2830
512	— 2,5395 ± 0,0005	— 0,1946 ± 0,0005	1,2739
515	— 2,4734 ± 0,0080	— 0,1277 ± 0,0080	1,2700
526	— 2,3485 ± 0,0020	+ 0,0002 ± 0,0020	1,2516
542,5	— 2,0515 ± 0,0070	+ 0,3016 ± 0,0070	1,2262
564	— 1,7284 ± 0,0040	+ 0,6304 ± 0,0040	1,1947
577,5	— 1,5225 ± 0,0030	+ 0,8397 ± 0,0030	1,1757
473,5	— 3,1637	— 0,8298	1,3396

III. Calcul de l'énergie d'activation et de la constante d'action : calcul d'erreurs. — De cet ensemble de résultats, les valeurs $\frac{E}{2{,}3026RT}$ (c'est-à-dire E) et log C ont été calculées d'après la méthode des moindres carrés.

Soient q et t les données fournies par l'expérience. La représentation graphique des points (q_1, t_1), (q_2, t_2) etc... (q_n, t_n) donne sensiblement une droite. Soit $q = x + yt$ l'équation de cette droite. Il s'agit de calculer les coefficients x et y.

Si l'on suppose que toute l'erreur se reporte sur q on aura :

$$q_1 - (x + yt_1) = v_1,\ q_2 - (x + yt_2) = v_2,\ \text{etc...}\quad q_n - (x + yt_n) = v_n$$

$v_1, v_2, \ldots v_n$ étant les différents écarts. D'après la théorie des moindres carrés, les valeurs à adopter

pour x et y sont celles qui rendent minima l'expression $f(x, y) = \Sigma v^2$. Cette fonction sera minima quand ses deux dérivées partielles seront nulles, c'est-à-dire, pour :

$$\frac{df(x,y)}{dx} = (x + yt - q) = 0$$

$$\frac{df(xy)}{dy} = t(x + yt - q) = 0$$

soit pour :

$$nx + y\Sigma t = \Sigma q$$

$$x\Sigma t + y\Sigma t^2 = \Sigma qt$$

De ces deux équations on peut calculer les valeurs cherchées. On a :

$$x = \frac{\Sigma q - y\Sigma t}{n} \quad \text{et} \quad y = \frac{n\Sigma qt - \Sigma q\Sigma t}{n\Sigma t^2 - (\Sigma t^2)}$$

Appliquées à l'exemple qui nous occupe, ces formules donnent :

$$y = 10064{,}3 \text{ soit } E = 46{,}033 \text{ gr. cal. et } \log C = 12{,}6474.$$

Pour déterminer l'erreur probable sur ces valeurs nous avons procédé de la manière suivante (*) :

Le calcul d'erreur est beaucoup facilité si on transporte les axes de référence au centre de gravité du système des points expérimentaux, c'est-à-dire si on adopte comme origine des coordonnées le point de coordonnées : $Q = \frac{\Sigma q}{n}$ et $T = \frac{\Sigma t}{n}$. Soient (q'_1, t'_1), (q'_2, t'_2) etc... les nouvelles coordonnées des points expérimentaux. On peut écrire :

$$q_1' - yt_1' = v_1', \quad q_2' - yt_2' = v_2' \text{ etc...} \quad q_n' - yt_n' = v_n'.$$

Dans ce nouveau système d'axes, d'après le principe des moindres carrés, la valeur du coefficient y est donnée par : $y = \frac{\Sigma q't'}{\Sigma t'^2}$.

Soit r l'erreur probable sur q ; l'erreur probable e_y sur y est donnée par :

$$e_y = \pm r \frac{\sqrt{\Sigma t'^2}}{\Sigma t'^2} = \pm \frac{r}{\sqrt{\Sigma t'^2}}$$

En effet, étant donné une somme : $A = a_1b_1 + a_2b_2 + \ldots a_nb_n$, dans laquelle les termes b sont susceptibles d'une certaine erreur $\pm r$, l'erreur e_A sur la somme égale à :

$$e_A^2 = a_1^2r^2 + a_2^2r^2 \cdots a_n^2r^2, \quad \text{soit} \quad e_A = \pm r\sqrt{\Sigma a^2}$$

Dans les nouvelles coordonnés, le coefficient x — qui est nul — est donné par la formule : $x = \frac{\Sigma q'}{n}$. En appliquant à cette relation le raisonnement précédent, nous déduisons pour l'erreur probable e_x sur x : $e_x = \pm \frac{r}{\sqrt{n}}$.

L'erreur probable r est donnée par la formule générale :

$$r = \pm 0{,}6745 \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n - m}}$$

(*) Nous sommes heureux de remercier M. le professeur Pauwen, de la faculté des Sciences de l'Université de Liége, qui a bien voulu nous aider de ces précieux conseils, dans cette partie de notre travail.

où v sont les écarts considérés précédemment ; n représente le nombre de déterminations et m le nombre de coefficients à calculer. Dans le cas présent, a on donc : $r = \pm 0{,}6745 \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{8}}$.

On peut calculer par cette méthode, les erreurs probables : $e_y = \pm 96$ et $e_x = \pm 0{,}005$; soit une erreur de 1 % environ sur y (ou sur E) et une erreur de $\frac{4}{10.000}$ sur log C.

Nous adopterons les valeurs suivantes de l'énergie d'activation d'Arrhénius et de la constante d'action :

$$E = 46.000 \pm 500 \text{ gr.cal.}$$
$$\log C = 12{,}647 \pm 0{,}005$$

La droite réunissant les points expérimentaux représentée dans le graphique 11 à été tracée avec ces coefficients.

IV. Lois formelles de la réaction. Comparaison des valeurs calculées aux valeurs observées. — Nous sommes maintenant en mesure d'exprimer par deux formules l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

1° La vitesse de la réaction est donnée par la *relation empirique* :

$$(3) \qquad -\frac{dc}{dt} = k_0 \cdot c_0^{-1/2} \cdot c^2$$

c_0 étant la concentration initiale et c la concentration à l'instant considéré. Comme nous l'avons déjà dit (voir p. 43), cette relation est très exactement vérifiée par les vitesses initiales ($v_0 = k_0 c_0^{3/2}$) ; il faut se contenter, pour les vitesses à un instant quelconque de la réaction, d'une approximation plus large.

2° Les unités étant la minute et la concentration de 1 mole par litre, la *constante de vitesse* est donnée par la relation :

$$\log k_0 = 12{,}647 - \frac{46.000}{2.3026\ RT}$$

log étant un logarithme vulgaire, T la température absolue et R étant égal à 1,986.

TABLEAU N° 17

Contrôle de l'équation (3) donnant k_0
Série P I Température : 515°C

N° de l'exp.	Pression initiale p_0 (mm. Hg)	Vitesse initiale en mm. par min.		t_{50} en minutes		n (ordre en fonction du temps)
		observée	calculée	observé	calculé	
P I 10	130	5,19	5,12	22,8	25,4	1,75
« 4	134	5,25	5,36	25,0	25,0	1,95
« 9	183	8,52	8,56	21,1	21,4	1,95
« 2	222	11,2	11,45	19,0	19,4	1,90
« 3	«	10,8	«	18,4	«	1,70
« 8	225	11,1	11,67	18,5	19,2	1,75

Le tableau n° 17 donne une série d'exemples permettant de juger la valeur représentative des formules précédentes, tant pour les vitesses initiales que pour les vitesses à un instant quelconque de la réaction. Pour ces dernières, il est plus directement accessible de comparer des durées nécessaires pour atteindre un certain taux de décomposition plutôt que des vitesses. Nous avons considéré la durée de demie décomposition t_{50}, pour laquelle l'intégration de la formule (3) donne : $t_{50} = \frac{1}{k_0 . c_0^{1/2}}$. Nous avons choisi comme exemples les résultats de la série P I à 515° C ; ce sont, avec les résultats des deux autres séries P, les expériences qui ont été faites dans les meilleures conditions de constance de la température au cours de l'expérience.

V. Comparaison des résultats précédents aux résultats de nos prédécesseurs. — a) *Travail de Hinshelwood et Hutchinson.* (2)

Hinshelwood et Hutchinson ont déterminé l'énergie d'activation de la réaction par sept séries d'expériences, entre 430°C et 592°C, à une pression initiale d'environ 400 mm. Hg (*). L'énergie d'activation est égale à 45.500 gr.cal. L'erreur probable n'a pas été déterminée ; la dispersion des points expérimentaux autour de la ligne droite permet de l'évaluer à environ 1,5 %.

En prenant comme unités la seconde et la concentration de 1 mole par litre, les constantes de vitesses sont représentées par la relation :

$$k_H = 5{,}5.10^{10}\sqrt{T}\, e^{-\frac{45.500}{RT}}$$

(Le facteur $\sqrt{T}$ tient à ce que les auteurs ont adopté pour représenter la variation de la vitesse avec la température, la loi déduite de la théorie élémentaire des réactions bimoléculaires (1)).

Les valeur k_H ont été calculées à partir des valeurs t_{50} (durée de demie réaction), en admettant que la réaction obéit à un ordre unique égal à 2, c'est-à-dire, en posant $k_H = \frac{1}{t_{50} \cdot c_0}$. Cette hypothèse étant inexacte, pour une même température, les valeurs varient systématiquement avec la pression dans de larges limites (**). C'est pour se mettre à l'abri de cet inconvénient, que les auteurs se sont astreints à faire leurs mesures à une concentration initiale approximativement constante.

Pour transposer les résultats de Hinshelwood et Hutchinson dans la représentation que nous avons adoptée ($v = k_0 c_0^{-1/2} . c^2$), on doit poser : $k_0 = \frac{1}{t_{50} . c_0^{1/2}}$, soit $k_0 = k_H . c_0^{1/2}$. D'autre part, en utilisant comme unité de durée la minute au lieu de la seconde, et en admettant que la concentration initiale (qui n'est pas donnée exactement) correspond exactement à une pression de 400 mm. Hg à la température considérée, on a :

$$\log k_0 = \log 5{,}5.10^{10}.60 + \frac{1}{2}\log T + \frac{1}{2}\log \frac{273 \times 400}{22{,}4 \times 760 \times T} - \frac{45.500}{2{,}3026RT}$$

soit en définitive :

$$\log k_0 = 12{,}922 - \frac{45.500}{2{,}3026RT}$$

(*) Cette précision, qui a son importance, a été donnée ultérieurement dans le mémoire de Fletcher et Hinshelwood (3), à la page 50.

(**) A 518°C, par exemple, on peut calculer à partir des résultats de Hinshelwood et Hutchinson que k_H (exprimé dans les unités précédentes) varie de 0,579 pour $p_0 = 60$ mm. Hg à 0,315 pour $p_0 = 479$ mm. Hg.

Aux erreurs expérimentales près, l'énergie d'activation d'Arrhénius est la même pour la recherche d'HINSHELWOOD et HUTCHINSON et pour la nôtre. La différence sur les constantes d'action est sensible. La vitesse observée par HINSHELWOOD et HUTCHINSON est grossièrement deux fois plus grande ($C = 8{,}36.10^{12}$ au lieu de $C = 4{,}43.10^{12}$) que celle que nous avons observée. Cette divergence peut s'interpréter comme un décalage dans les échelles de températures — notre échelle serait de 25°C environ plus basse que l'échelle de HINSHELWOOD et HUTCHINSON — ou comme une influence particulière de la paroi de quartz.

b) *Travail de Fletcher et Hinshelwood.* — FLETCHER et HINSHELWOOD [3] ont déterminé l'énergie d'activation d'Arrhénius de la réaction, entre 615°C et 488,5°C, par trois séries d'expériences aux pressions initiales 25, 200 et 450 mm. Les auteurs concluent de leurs mesures que l'énergie d'activation varie avec la pression, et donnent les différentes valeurs suivantes de E.

Pression initiale p_0 en mm. de mercure	Energie d'activation E (d'Arrhénius) en gr. cal.
25	55.000
200	50.400 / 49.700 (2 déterminations)
450	47.700

C'est là un résultat inaccoutumé, donc intéressant. De plus, FLETCHER et HINSHELWOOD utilisent cet argument en faveur de la théorie « de la pluralité distincte des états activés » que nous exposerons et discuterons ultérieurement [4]. Il convient donc d'examiner avec soin ces déterminations.

Disons immédiatement que nos expériences ne confirment pas cette conclusion. C'est cette contradiction, implicitement contenue dans l'exposé que nous venons de faire de nos résultats, que nous avons voulu mettre en évidence de la façon suivante.

Pour une réaction obéissant à la loi $v_0 = k_0 \cdot c_0^{n_0}$, il est évidemment possible de déterminer l'énergie d'activation grâce aux vitesses initiales v_0, si on prend le soin de ne comparer, pour les différentes températures, que des expériences à même concentration (on a alors $v_0 = \text{const.} \times k_0$ et on peut substituer les vitesses initiales aux constantes de vitesse dans la relation (2). C'est ce que nous avons fait, en déterminant par interpolation des droites du graphique 9, p. 42 pour les différentes températures, les vitesses initiales à cinq concentrations correspondant, à 477°C, aux pressions 50, 100, 200, 300 et 400 mm. Hg. Ces valeurs v_0 (exprimées en mole litre^{-1} minute^{-1}) sont réunies au tableau 18 et les courbes $\log v_0 = f\left(\frac{1}{T^0K}\right)$ (tracées à vue) sont représentées dans le graphique 11 (points ronds blancs). Ces cinq droites sont très sensiblement parallèles entre elles et à la droite $\log k_0 = f\left(\frac{1}{T^0K}\right)$. En déterminant graphiquement le pentes P, on en déduit les énergies d'activation suivantes ($E = -2{,}3026 \cdot 1{,}986 \cdot P$).

Courbe utilisée

			E en gr. cal.
$\log v_0 = f(1/T)$ pour	$c_0 = 8{,}5546.10^{-3}$ mole/litre	(soit $p_0 = 400$ mm. Hg à 477°C)	45.600
$\log v_0 = f(1/T)$ pour	$c_0' = 6{,}4159.10^{-3}$ mole/litre	(soit $p_0 = 300$ mm. Hg à 477°C)	45.800
$\log v_0 = f(1/T)$ pour	$c_0 = 4{,}2773.10^{-3}$ mole/litre	(soit $p_0 = 200$ mm. Hg à 477°C)	45.600
$\log v_0 = f(1/T)$ pour	$c_0 = 2{,}1386.10^{-3}$ mole/litre	(soit $p_0 = 100$ mm. Hg à 477°C)	45.820
$\log v_0 = f(1/T)$ pour	$c_0 = 1{,}0693.10^{-3}$ mole/litre	(soit $p_0 = 50$ mm. Hg à 477°C)	45.650
		moyenne.....	45,700

TABLEAU N° 18

	Concentration initiale en mole par litre	1,06932.10⁻³	2,13865.10⁻³	4,27730.10⁻³	6,41595.10⁻³	8,55460.10⁻³
477°C	p_0	50	100	200	300	400
	log p_0	1,699	2,000	2,301	2,477	2,602
	log v_0	— 5,220	— 4,762	— 4,305	— 4,041	— 3,849
493°C	log p_0	1,708	2,009	2,310	2,486	2,611
	log v_0	— 4,946	— 4,499	— 4,051	— 3,795	— 3,615
506,5°C	log p_0	1,716	2,017	2,318	2,494	2,619
	log v_0	— 4,716	— 4,261	— 3,806	— 3,536	— 3,344
512°C	log p_0	1,719	2,020	2,321	2,497	2,622
	log v_0	— 4,649	— 4,198	— 3,747	— 3,482	— 3,297
515°C	log p_0		2,021	2,322	2,498	
	log v_0		— 4,121	— 3,686	— 3,434	
526°C	log p_0	1,726	2,027	2,328	2,504	
	log v_0	— 4,454	— 4,003	— 3,555	— 3,289	
542,5°C	log p_0	1,735	2,036	2,337	2,513	2,638
	log v_0	— 4,136	— 3,696	— 3,260	— 2,994	— 2,827
564°C	log p_0	1,746	2,047	2,349	2,525	2,650
	log v_0	— 3,836	— 3,377	— 2,919	— 2,656	— 2,465
577,5°C	log p_0	1,753	2,054	2,355	2,532	
	log v_0	— 3,611	— 3,164	— 2,714	— 2,452	

Les pressions initiales p_0 sont exprimées en mm·Hg et les vitesses initiales v_0 dans les unités : min⁻¹, mole, litre⁻¹

Nos résultats n'indiquent donc aucune variation systématique de l'énergie d'activation avec la concentration.

Examinons maintenant les résultats expérimentaux de FLETCHER et HINSHELWOOD. Ces auteurs ont mesuré la durée de la demie décomposition (t_{50}), et déterminé l'énergie d'activation en mesurant graphiquement les pentes de droites log $1/t_{50} = f(1/T°K)$ pour les trois pressions initiales considérées. Les résultats publiés sont reproduits dans le tableau n° 19. La représentation graphique n'est pas donnée dans le mémoire ; nous l'avons faite dans la figure 12. En déterminant les droites représentatives par interpolation comme nous l'avons fait précédemment pour nos résultats, et en appliquant aux pentes de ces droites le calcul des erreurs probables, nous obtenons des valeurs de E sensiblement différentes des valeurs proposées par FLETCHER et HINSHELWOOD :

p_0 (mm. Hg.)	d'après Fletcher et Hinshelwood		d'après la méthode des moindres carrés	
	pente P	E (K. cal)	pente P	E (K cal).
25	12,03.10³	55,0	(10,30 ± 0,36)10³	47,1 ± 1,7
200 1re série	11,02 «	50,4	(11,34 ± 0,15) «	51,8 ± 0,7*
200 2e série	10,87 «	49,7	(10,84 ± 0,14) «	49,6 ± 0,7*
450	10,43 «	47,7	(10,50 ± 0,04) «	48,0 ± 0,2

(*) La valeur de E déduite de l'ensemble des points des deux séries donne 50,5 ± 0,7 K. cal.

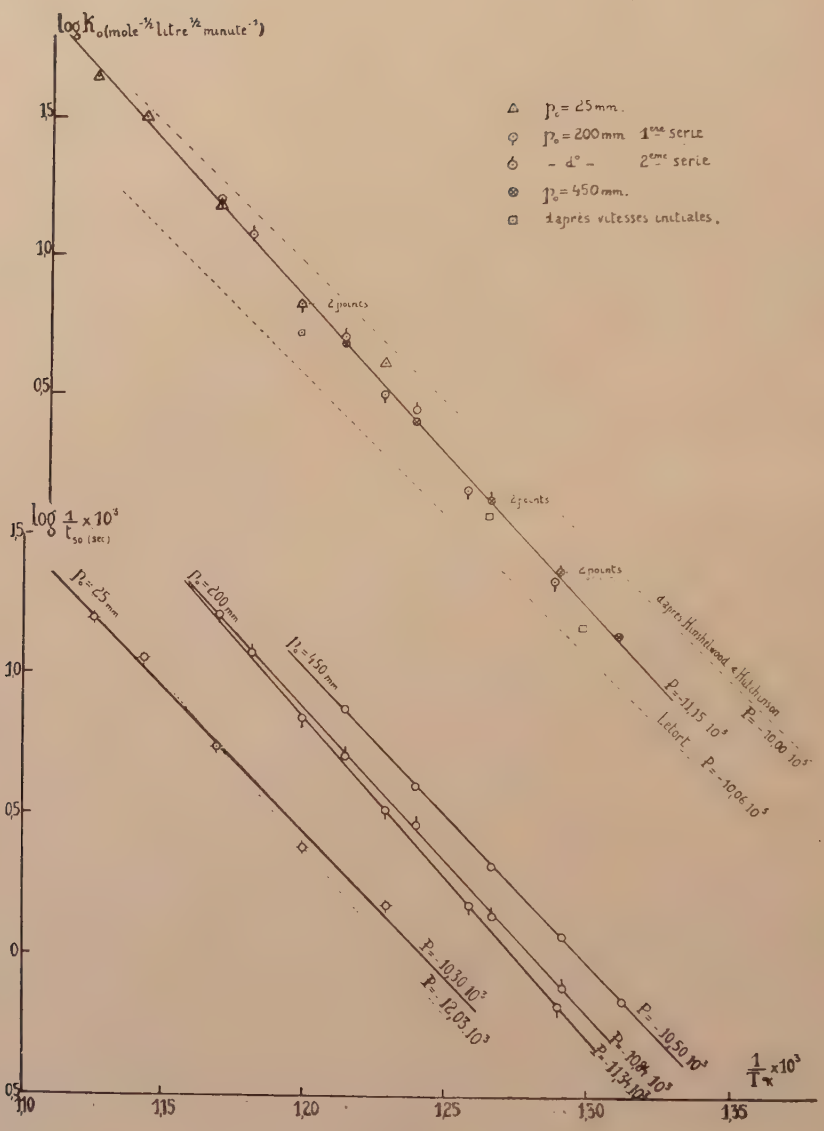

log K₀ (mole^-½ litre^½ minute^-1)
1,5
1,0
0,5
p₀ = 25 mm.
p₀ = 200 mm 1ère série
- d° - 2ème série
p₀ = 450 mm.
d'après vitesses initiales.
2 points
2 points
2 points
d'après Hinshwood & Hutchinson
P = -11,15 10³
P = -10,00 10³
Letort P = -10,96 10³
log 1/t₅₀ (sec) x 10³
p₀ = 25 mm
p₀ = 200 mm
p₀ = 450 mm
P = -10,30 10³
P = -12,03 10³
P = -10,50 10³
P = -10,84 10³
P = -11,34 10³
1/T x 10³
1,10
1,15
1,20
1,25
1,30
1,35

Fig. 12.

Tableau N° 19

Calcul de la constante de vitesse k_0 (mole$^{-1/2}$ litre$^{1/2}$ minute^{-1}) à partir des résultats de Fletcher et Hinshelwood

T(°C)	$\frac{1}{T°K} \times 10^3$	$p_0 = 25$ mm.		$p_0 = 200$ mm.		$p_0 = 450$ mm.	
		$v = \log 10^3 \cdot \frac{1}{t_{50}}$	k_0	$v = \log 10^3 \cdot \frac{1}{t_{50}}$	k_0	$v = \log 10^3 \cdot \frac{1}{t_{50}}$	k_0
615	1,1261	(1,194)	1,6447				
601	1,1441	1,049	1,4963				
581	1,1710	0,732	*1,1743*	(1,204)	*1,1948*		
560	1,2005	0,377	*0,8138*	0,832	*0,8174*		
540	1,2300	0,170	0,6016	0,509	0,4891		
521	1,2594			0,170	0,1450		
502	1,2903			—0,152	—0,1822		
572,5	1,1827			1,065	1,0536		
549,5	1,2158			0,697	*0,6797*	0,865	*0,6715*
533	1,2407			0,456	0,4343	0,590	0,3922
516	1,2674			0,133	*0,1066*	0,310	*0,1075*
501	1,2920			—0,117	*—0,1475*	0,062	*—0,1445*
488,5	1,3132					—0,165	—0,3752

Les valeurs $V = \log 10^3 \cdot \frac{1}{t_{50}}$, ($t_{50}$ étant exprimé en secondes) sont recopiées du mémoire de Fletcher et Hinshelwood.

D'après ces valeurs nouvelles dont la détermination est rigoureuse, il ne semble pas que la variation systématique de l'énergie d'activation avec la concentration soit établie d'une façon probante.

Cette opinion paraît confirmée par les considérations suivantes.

Le procédé employé par Fletcher et Hinshelwood, qui consiste à utiliser directement les valeurs $\frac{1}{t_{50}}$ pour déterminer l'énergie d'activation, ne serait rigoureusement correct que pour une réaction d'ordre 1, pour laquelle on a : kt_{50} = constante. Pour tout ordre supérieur à 1, le produit kt_{50} est égal à une certaine fonction de la concentration initiale et il n'est possible de comparer rigoureusement les valeurs de t_{50} en fonction de la température, que pour une même concentration (et non pas pour une même pression). En employant l'équation (3), qui paraît la formule pratique la plus représentative de l'ensemble de nos résultats, nous avons calculé les constantes de vitesse k_0 (mole$^{-1/2}$ litre$^{1/2}$ minute^{-1}) qu'on peut déduire des valeurs t_{50} de Fletcher et Hinshelwood (*).

(*) Fletcher et Hinshelwood donnent les valeurs $\log 10^3 \cdot \frac{1}{t_{50}}$ (secondes). Soient V ces valeurs. Pour calculer k_0, les unités étant la minute et la concentration de une mole par litre, nous posons à partir de l'équation 4 :

$$k_0 = \frac{1}{t_{50}\,(\text{min.})} \cdot \frac{1}{c_0^{1/2}}$$

On a donc :

$$\log k_0 = V - 3 + \log 60 - 1/2 \log \frac{273}{22{,}4 \times 760} \cdot \frac{p_0}{T}$$

Soit :

$$\log k_0 = V + \frac{1}{2} \log T - (0{,}3244 + \frac{1}{2} \log p_0),$$

T étant la température absolue et p_0 la pression initiale en mm. de mercure.

Cette correction à la détermination de E, n'a d'ailleurs en elle-même qu'une faible importance. L'intérêt de cette pratique est de réunir en une seule droite le faisceau des quatre droites précédemment considérées. Ces valeurs k_0 sont données dans le tableau n° 19 et représentées dans le graphique 12.

En examinant dans le tableau les couples de résultats pour deux pressions initiales à même température, nous observons que la nouvelle valeur calculée k_0 est *pratiquement la même pour un couple déterminé dans cinq cas sur sept* (ce sont les valeurs écrites en caractères penchés du tableau n° 19). Ces points s'inscrivent d'une façon satisfaisante sur une droite ; les valeurs pour lesquelles il n'y a pas concordance (533°C $p_0 = 200$ et 450 mm. et 540°C $p_0 = 25$ et 200 mm.) se disposent de part et d'autre de cette droite. Ces considérations et la disposition de l'ensemble des points permettent de représenter les quatre séries d'expériences par une seule droite dont la pente, déterminée graphiquement ($P = 11{,}15 \cdot 10^3$), correspond à une énergie d'activation unique de 51 K.cal.L'écart entre cette valeur et celle que nous avons proposée (5 K cal.) est certainement supérieure à la somme des erreurs probables sur les deux déterminations. Cet écart pourrait être interprété comme un décalage de 10°C environ à 470°C et de 25°C environ à 580°C, entre l'échelle de température de Fletcher et Hinshelwood et la nôtre.

Remarquons enfin que les valeurs k_0 (calculables comme nous l'avons précédemment exposé sur nos propres résultats), à partir des trois droites $\log v_0 = f(\log p_0)$ de Fletcher et Hinshelwood (graphique 10, p. 45) sont nettement inférieures aux valeurs k_0 calculables à partir de t_{50}. Ces nouvelles valeurs sont les suivantes :

T°C	$\frac{1}{T(°K)}$	$\log k_0$(mole$^{-1/2}$ litre$^{1/2}$ minute^{-1})
560	1,2005.10^{-3}	0,709
516	1,2674. »	0,049
496	1,3004. »	—0,344

Ce décalage montre à nouveau (voir p. 46) que l'ordre 2 en fonction du temps n'est qu'approximativement vérifié dans les expériences de Fletcher et Hinshelwood.

Ces nouveaux points ne sont pas alignés. Ils sont en nombre insuffisant pour permettre une détermination convenable de E ($E = 49{,}8 \mp 4$ K. cal.). Notons accessoirement que la droite passant par les points à 560 et 516°C est très sensiblement parallèle à celle de Hinshelwood et Hutchinson et à la nôtre ; elle donnerait $E = 45{,}3$. K. cal. Il y aurait un décalage d'une dizaine de degrés entre cette échelle de température et la nôtre.

c) *Conclusion.* — L'énergie d'activation d'Arrhénius que nous avons mesurée ($E = 46 \pm 0{,}5$ K cal) est exactement la même que la valeur déterminée par Hinshelwood et Hutchinson.

Nos résultats ne confirment pas la conclusion de Fletcher et Hinshelwood suivant laquelle l'énergie d'activation varierait systématiquement (de 47,7 à 55 K.cal.) avec la concentration. Cette conclusion n'est d'ailleurs pas suffisamment établie, le calcul rigoureux des résultats montre que les écarts observés entre les valeurs de E à différentes concentrations sont de l'ordre des erreurs

probables. Il est préférable de représenter l'ensemble des résultats de FLETCHER et HINSHELHWOOD par une valeur unique (voisine de 51 K.cal.) de l'énergie d'activation. La divergence qualitative entre ces résultats et les nôtres disparaît ; quantitativement il reste un écart de 5 K.cal environ.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir M. LETORT. — *Conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques*, Collect. Actual. Scient. (n° 509) Hermann. Ed. **1937**.
(2) HINSHELWOOD et HUTCHINSON. — *Proc. Roy. Soc.* (A 111), **1926**, p. 380.
(3) FLETCHER et HINSHELWOOD. — *Proc. Roy. Soc.* (A 141), **1933**, p. 41.
(4) Voir chap. VIII.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DES PRODUITS DE LA RÉACTION SUR LA VITESSE DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE HOMOGÈNE DE L'ACÉTALDÉHYDE GAZEUSE.

I. Interprétation de l'existence d'un ordre double. — Nous avons précédemment (voir p. 43) proposé, pour représenter la cinétique de la réaction, la loi empirique :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_0}{\sqrt{c_0}}\, c^2, \tag{1}$$

qui rend compte de l'existence de l'ordre $n_0 = 3/2$, déterminable par les vitesses initiales, et de l'ordre $n = 2$ en fonction du temps.

Cette loi montre que la vitesse à un instant quelconque de la réaction dépend, non seulement de la pression instantanée d'acétaldéhyde, mais aussi de la pression initiale de l'expérience considérée. *A priori*, il semble que la quantité de produits de réaction soit le seul agent qui puisse maintenir le « souvenir » des données initiales au cours de l'expérience. Pour la réaction considérée ($CH_3CHO = CH_4 + CO$) la concentration c' des produits de réaction est liée à la concentration initiale, par la relation :

$$c' = 2(c_0 - c) \tag{2}$$

En remplaçant dans la formule (1) le terme c_0 par sa valeur extraite de la relation (2), on peut écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 \cdot \frac{c^2}{\left(\frac{1}{2}c' + c\right)^{1,2}} \tag{3}$$

Le terme $\left(\frac{1}{2}c'\right)$ pouvant représenter soit la concentration de CH_4, soit la concentration de CO, suivant la nature du produit agissant. Ce terme peut également représenter une action composée des deux produits de la réaction.

Il était nécessaire de confronter cette hypothèse à l'expérience.

II. Expériences. — Les expériences que nous avons faites ont consisté à étudier la vitesse de décomposition de l'acétaldéhyde, pour des mélanges artificiels d'acétaldéhyde et de produits de décomposition, dans les mêmes conditions que celles des expériences précédemment décrites (chap. VI) sur l'acétaldéhyde pure. Une expérience étant parvenue à son point final, on admettait dans la fiole non évacuée ou partiellement évacuée une quantité déterminée d'acétaldéhyde pure.

Ces expériences ont été faites alternativement avec des expériences sur l'acétaldéhyde pure (séries P II et P III précédemment rapportées p. 33 et 34) afin :

1° de permettre une comparaison rigoureuse entre les expériences avec et sans produits de réaction.

2° de s'assurer que les expériences sur l'acétaldhyde pure donnent des résultats identiques aux résultats antérieurs et, de ce fait, ne paraissent pas influencées (par l'intermédiaire de la paroi par exemple) par les expériences en présence d'un excès de produits de réaction.

Afin de distinguer les rôles individuels du méthane et de l'oxyde de carbone dans l'influence globale des produits de réaction, un certain nombre d'expériences ont été faites en présence d'oxyde de carbone préparé par action de l'acide sulfurique sur le formiate de potassium (p. 14). Le plus grand soin a été apporté dans cette préparation à ce que l'oxyde de carbone soit pur d'oxygène (dont on connaît l'action accélératrice considérable(²)).

Deux séries d'expériences ont été faites, à 577,5°C et à 526°C. La pression initiale d'acétaldéhyde a varié de 17 à 232 mm. Hg et la proportion de produits de réaction ajoutés systématiquement de 24 à 93,5 % de la pression initiale totale.

III. Résultats. — Les résultats de ces expériences sont données dans le tableau n° 20 (*).

TABLEAU N° 20

Influence des produits de la réaction

N° de l'exp.	T(°C)	Pression initiale en mm/.Hg			log p_0	log v_0	log v_0'	$\frac{v_0'}{v_0}$	Proportion en volumes de ($CO+CH_4$) dans le volume initial total	n
		CH_3CHO (p_0)	CO	CH_4						
13 P II	526,0 ± 0,1	163	51,5		2,212	0,975	0,960	0,966	24,0 %	1,60
8 «	« «	155	152		2,190	0,941	0,900	0,910	49,5 %	1,85
5 «	« ± 0,3	173	173		2,238	1,012	0,970	0,908	50,0 %	(1,80)
9 «	« ± 0,2	94,5	101,5		1,975	0,620	0,575	0,902	51,8 %	1,70
6 «	« ± 0,1	50	39,5	39,5	1,699	0,210	0,150	0,871	61,0 %	1,65
15 «	« «	162	150	150	2,209	0,980	0,900	0,832	65,0 %	1,80
14 «	« ± 0,2	150	318		2,176	0,920	0,860	0,871	68,0 %	1,75
16 P III	577,5 ± 0,1	179	78,5		2,253	1,862	1,835	0,940	30,5 %	1,80
7 «	« «	292	218		2,465	2,177	2,090	0,818	42,7 %	1,80
10 «	« «	119	101		2,075	1,600	1,565	0,923	46,0 %	1,90
15 «	« ± 0,2	157	161		2,196	1,780	1,740	0,912	50,7 %	1,90
18 «	« ± 0,1	172	91,5	91,5	2,235	1,837	1,770	0,857	51,5 %	1,65
6 «	« ± 0,2	105	115,5		2,021	1,519	1,445	0,843	52,2 %	1,75
13 «	« ± 0,1	125	154	154	2,097	1,630	1,505	0,750	71,0 %	1,80
2 «	« ± 0,2	56,5	204		1,752	1,115	1,015	0,800	78,0 %	1,85
8 «	« ± 0,2	50	289		1,699	1,038	0,865	0,671	85,0 %	1,80
20 «	« ± 0,1	34	234		1,531	0,789	0,585	0,625	87,5 %	1,65
14 «	« «	37	161	161	1,568	0,840	0,650	0,646	89,7 %	1,70
21 «	« ± 0,2	16,75	221		1,224	0,325	0,035	0,510	93,5 %	1,60

(*) Les résultats pour CH_3CHO pure de ces séries d'expériences (P II et P III) ont été donnés précédemment (tableaux n°s 6 et 3).

Dans la figure 13, les valeurs log v_0 ont été portées en fonction de log p_0 ; p_0 représentant comme précédemment la pression initiale d'acétaldéhyde.

Toutes les expériences sans exception effectuées en présence de produits de

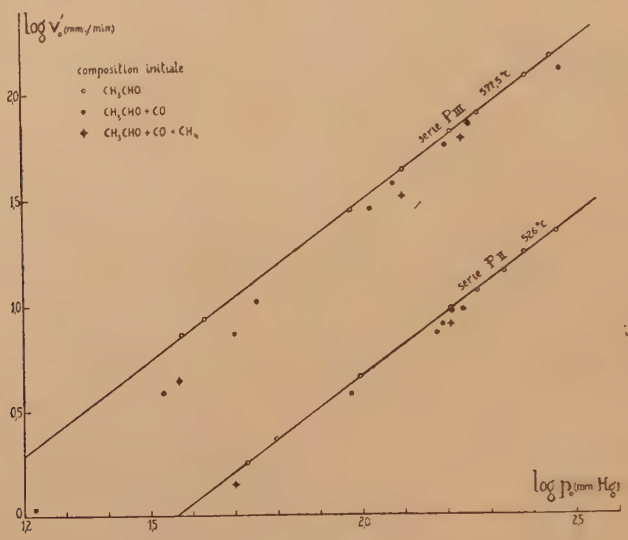


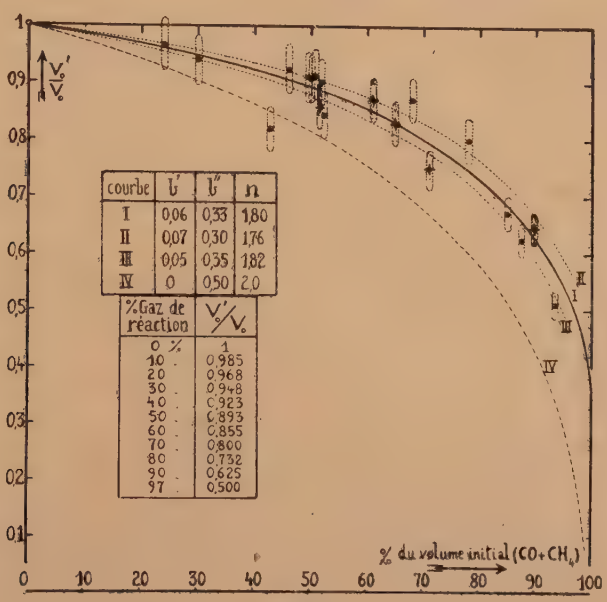
Fig. 13.

la réaction attestent une diminution de la vitesse initiale. Les écarts de ces points expérimentaux (points noirs) respectivement aux droites représentatives des expériences sur l'acétaldéhyde pure ne peuvent être dus à des variations de la température à laquelle ces différentes expériences ont été effectuées. En effet, un soin particulier a été apporté à maintenir la même température pour toutes les expériences (et au cours de chacune d'elles), aussi précisément que le permettait le système thermostatique utilisé. La variation observée de la température est en moyenne de $\pm$ 0,15°C ; elle n'a jamais dépassé $\pm$ 0,3°C. On voit d'ailleurs que les expériences sur l'acétaldéhyde pure se disposent très exactement suivant les droites ; l'écart maximum est très nettement inférieur (sauf pour l'expérience 13 P II) aux écarts que déterminent l'addition de produits de la réaction.

L'erreur probable sur les valeurs mesurées log v_0 (ou log v'_0) est de $\pm$ 0,02. Cette erreur peut tenir à une variation légère de la température, et à l'imprécision inhérente à la détermination graphique de log v_0 (ou de log v'_0).

La figure 14 représente mieux le phénomène. Elle représente la variation, en fonction de la teneur initiale en produits de réaction, du rapport que nous désignerons par $\frac{v'_0}{v_0}$, dans lequel v_0 représente comme précédemment la vitesse initiale d'une expérience sur l'acétaldéhyde pure et v'_0 la vitesse d'une expérience faite dans les mêmes conditions de température et de concentration ini-

tiale d'acétaldéhyde, mais en présence d'une certaine quantité — x % en volumes de la pression initiale totale portée en abcisse — de CO ou d'un mélange équimoléculaire de CO et de CH_4. Il est évident que dans ce graphique la valeur du rapport $\frac{v'_0}{v_0}$ correspond à l'acétaldéhyde pure, et la valeur 0 à un mélange entièrement constitué de produits de réaction (le méthane et l'oxyde de carbone n'étant pas décomposables aux températures considérées). Les deux séries d'expériences sont portées sur ce même graphique. Le trait pointillé, qui dessine



courbe	b'	b''	n
I	0,06	0,33	1,80
II	0,07	0,30	1,76
III	0,05	0,35	1,82
IV	0	0,50	2,0

% Gaz de réaction	V'_0/V_0
0 %	1
10	0,985
20	0,968
30	0,948
40	0,923
50	0,893
60	0,855
70	0,800
80	0,732
90	0,625
97	0,500

Fig. 14.

une sorte d'ellipse autour de chaque point expérimental, limite la zone où peut se trouver le point réel, du fait des erreurs accidentelles que nous venons de signaler.

Etant donné, d'une part la faible influence des gaz de réaction, et d'autre part la faible précision des mesures il faut renoncer, dans l'état actuel des choses, à une analyse fine du phénomène. L'examen des résultats permet cependant de formuler quelques conclusions importantes :

1° Les gaz formés au cours de la décomposition thermique homogène de la vapeur d'acétaldéhyde, c'est-à-dire le méthane et l'oxyde de carbone, diminuent manifestement la vitesse initiale de la réaction.

2° Cette influence retardatrice varie d'une façon monotone avec la quantité préalablement ajoutée des gaz considérés.

3° Cette influence est indépendante de la pression initiale d'acétaldéhyde.

4° Cette influence est indépendante de la température.

5° Le méthane et l'oxyde de carbone ont une action identique. En effet le rapport $\frac{v'_0}{v_0}$ dépend de la quantité de gaz additionné et non de sa nature.

IV. Interprétation des résultats. — Les expériences précédentes confirment *qualitativement* ce qu'on pouvait attendre de la formule empirique écrite sous la forme (3). *Quantitativement*, le désaccord est sensible. Si l'équation (3) se trouvait vérifiée, les points expérimentaux s'inscriraient suivant la courbe IV de la fig. 14.

Il est donc nécessaire de chercher une expression mathématique plus correcte des résultats, basée sur des hypothèses vraisemblables.

La clarté de l'exposé nous oblige d'anticiper ici sur la discussion du mécanisme de la réaction ([1]). Nous verrons que l'explication de la réaction la plus satisfaisante qui s'offre actuellement, revient à admettre une décomposition monomoléculaire de l'acétaldéhyde, donnant naissance à des « radicaux libres » qui réagissent à leur tour sur la molécule d'acétaldéhyde. Cette interprétation a reçu des confirmations expérimentales importantes : elle permet d'expliquer l'ordre 3/2 en fonction des vitesses initiales.

Si on veut aller plus loin et interpréter le cours tout entier de la réaction, on s'aperçoit qu'il est peu vraisemblable que les produits finaux (CO et CH^4) réagissent sur les produits intermédiaires (radicaux libres). Mais il paraît raisonnable d'admettre que les produits finaux puissent intervenir dans les processus d'activation et de désactivation de l'acétaldéhyde, en remplaçant dans ce rôle la molécule d'acétaldéhyde elle-même, mais avec une efficacité différente.

En admettant cette interprétation on peut établir (voir ([1])) la loi cinétique suivante :

$$(4) \qquad -\frac{d(CH_3CHO)}{dt} = K \left\{ \frac{(CH_3CHO) + b'(CO) + c'(CH_4)}{(CH_3CHO) + b''(CO) + c''(CH_4)} \right\}^{1/2} (CH_3CHO)^{3/2}$$

dans laquelle les parenthèses représentent comme d'habitude des concentrations. Les coefficients b' et c' représentent respectivement l'efficacité de l'oxyde de carbone et du méthane dans l'activation de la molécule d'acétaldéhyde comparée à l'efficacité de l'acétaldéhyde elle-même. D'une manière analogue, b'' et c'' désignent les efficacités de désactivation.

V. Calcul des coefficients b′ et b″. — La représentation de nos résultats, sur cette base, revient à calculer les coefficients b', c', b'' et c''.

Etant donné que l'influence retardatrice observée reste pratiquement la même quelque soit la composition du mélange ($CO + CH_4$) additionné, il paraît justifié en première approximation — et elle est suffisante actuellement — de poser $b' = c'$ et $b'' = c''$. Le rapport des vitesses initiales $\frac{v'_0}{v_0}$ peut donc s'écrire :

$$(5) \qquad \frac{v_0'}{v_0} = \left(\frac{1 + b' \frac{B}{A}}{1 + b'' \frac{B}{A}} \right)^{1/2}$$

où A représente la concentration initiale de l'acétaldéhyde et B la concentration initiale du mélange ($CO + CH_4$).

En posant $\left(\frac{v'_0}{v_0}\right)^2 = f$, et en écrivant l'équation (5) pour deux points expérimentaux du graphique 14, on a :

$$f_1 = \frac{1 + b' \frac{B_1}{A_1}}{1 + b'' \frac{B_1}{A_1}} \quad \text{et} \quad f_2 = \frac{1 + b' \frac{B_2}{A_2}}{1 + b'' \frac{B_2}{A_2}}$$

De ces relations on tire facilement les deux expressions suivantes, qui vont nous permettre de calculer b' et b'' :

$$b' = f_1 b'' - \frac{A_1}{B_1}(1 - f_1)$$

$$b'' = \left[\frac{A_1}{B_1}(1 - f_1) - \frac{A_2}{B_2}(1 - f_2)\right] \cdot \frac{1}{f_1 - f_2}$$

Pour chacun des couples qu'on peut former en prenant deux quelconques des résultats expérimentaux, on obtient une valeur de b' et une valeur de b''. La moyenne de tous ces résultats, donne :

$$b'' = 0{,}33$$
$$b' = 0{,}06$$

Autrement dit, en admettant que toute collision $CH_3CHO + CH_3CHO^*$ amène la désactivation (*), un tiers seulement des chocs $CH_3CHO^* + CO$ ou $CH_3CHO^* + CH_4$ provoquent un phénomène analogue. De même, en supposant tous les chocs $CH_3CHO + CH_3CHO$ efficaces, il y a seulement 6 sur 100 des chocs $CH_3CHO + CO$ ou $CH_3CHO + CH_4$ qui sont capables d'activer la molécule d'acétaldéhyde.

La courbe en trait plein du graphique 14 (courbe I) est celle de l'équation (5), dans laquelle les coefficients b' et b'' ont été remplacées par les valeurs précédentes. Elle rend compte d'une façon satisfaisante des résultats expérimentaux. Afin d'apprécier l'exactitude avec laquelle les valeurs b'' et b' sont déterminées, nous avons tracé sur le même graphique, et de part et d'autre de la courbe précédente, les deux courbes en trait pointillé (courbes II et III) qui correspondent aux valeurs $b'' = 0{,}30$ et $b' = 0{,}07$, et aux valeurs $b'' = 0{,}35$ et $b'' = 0{,}05$. Le graphique montre que les valeurs réelles de b'' et de b' sont certainement comprises entre ces limites.

En définitive, les résultats des expériences effectuées sur des mélanges artificiels d'acétaldéhyde, de méthane et d'oxyde de carbone, s'écartent sensiblement de l'équation empirique :

$$-\frac{dA}{dt} = k_0\left(\frac{A}{A + 0{,}5B}\right)^{1/2} \cdot A^{3/2} \tag{3}$$

(*) CH_3CHO^* représente la molécule activée d'acétaldéhyde.

qui a été précédemment proposée. Ils peuvent s'exprimer par l'équation :

$$(6) \qquad -\frac{dA}{dt} = k_0\left(\frac{A + 0{,}06B}{A + 0{,}33B}\right)^{1/2} \cdot A^{3/2}$$

qu'il faudrait considérer comme la *nouvelle loi cinétique générale* de la réaction.

VI. L'ordre n d'après l'équation 6. — Considérons maintenant exclusivement des expériences faites sur l'acétaldéhyde pure. L'équation (6) se réduit évidemment à $v_0 = k_0 A^{3/2}$ pour les vitesses initiales, et rend compte de l'ordre $n_0 = 3/2$ expérimental. Par contre, pour le cours de la réaction, cette équation n'a pas la forme de la relation de Van't Hoff. Rigoureusement, la réaction n'admet donc pas d'ordre défini en fonction du temps.

Cependant, nous allons montrer que l'abaissement de vitesse au cours de la réaction qu'on peut calculer d'après l'équation (6), est *pratiquement identique* à celui qu'on observerait avec l'équation

$$-\frac{dA}{dt} = K \cdot A^{1,8}$$

En effet, en adoptant la concentration initiale de chaque expérience comme unité de concentration, et en exprimant la concentration des produits de la réaction qui se forment d'après la relation (2), l'équation (6) peut s'écrire :

$$(6\ bis) \qquad -\frac{dA}{dt} = k'\left(\frac{A}{A_0}\right)^{3/2} \frac{\left(\frac{A}{A_0} + 0{,}12\left(1 - \frac{A}{A_0}\right)\right)^{1/2}}{\left(\frac{A}{A_0} + 0{,}66\left(1 - \frac{A}{A_0}\right)\right)}$$

ou, pour simplifier l'écriture :

$$(6\ bis) \qquad v = k'\left(\frac{A}{A_0}\right)^{3/2} \cdot F^{1/2}$$

Dans cette expression k' représente une valeur nouvelle de la constante de vitesse, qui tient au changement d'unité de concentration ; elle est évidemment égale à la vitesse initiale v_0 $\left(\frac{A}{A_0} = 1 \text{ dans l'équation 6 } bis\right)$. On a donc :

$$\log v = \log v_0 + \frac{3}{2}\log\left(\frac{A}{A_0}\right) + \frac{1}{2}\log F$$

Quelque soit la concentration initiale de l'acétaldéhyde, cette dernière relation permet de calculer les valeurs suivantes de la vitesse au cours de la réaction :

Taux de décomposition considéré	$\frac{A}{A_0}$	$\log \frac{A}{A_0}$	$\log v - \log v_0$
0 %	1	0	0
10 %	0,9	— 0,046	— 0,081
20 %	0,8	— 0,097	— 0,172
30 %	0,7	— 0,155	— 0,278
40 %	0,6	— 0,222	— 0,395
50 %	0,5	— 0,301	— 0,537
60 %	0,4	— 0,398	— 0,710
70 %	0,3	— 0,523	— 0,933
80 %	0,2	— 0,699	— 1,244
90 %	0,1	— 1,000	— 1,762

Si on porte $\log v$ en fonction de $\log \frac{A}{A_0}$ comme nous l'avons fait pour toutes nos expériences, on observe que les différents points s'alignent d'une façon très satisfaisante pour donner la pente $n = 1{,}80$ (voir le graphique 15). L'écart

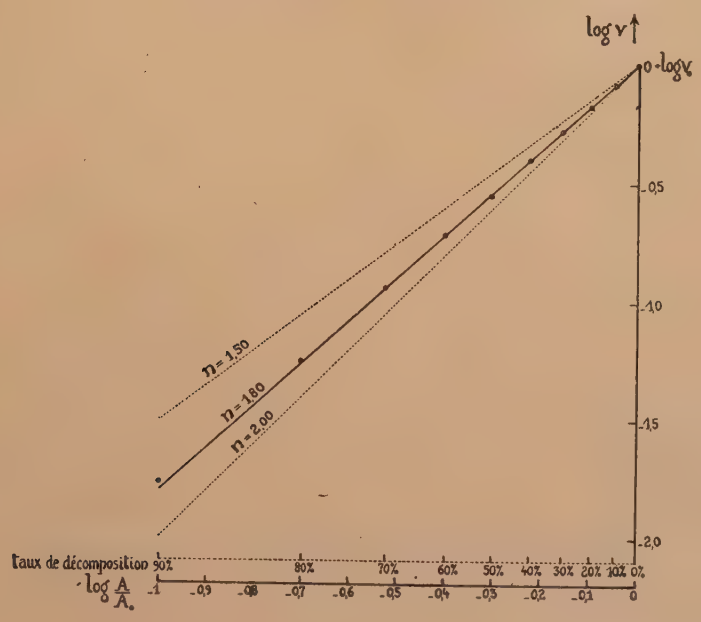


Fig. 15.

d'avec la ligne droite ne serait à peine sensible pratiquement, que pour des taux de décomposition supérieurs à 90 %. Dans nos expériences nous n'avons pas suivi la réaction au delà de 80 % de la substance initiale décomposée ; pour des valeurs supérieures, la mesure des vitesses devient très imprécise.

Sur les 144 déterminations de l'ordre n (en fonction du temps) que nous avons faites, 97 résultats concordent aux erreurs de détermination près (soit

± 0,2 — voir [3]) avec cette valeur $n = 1,80$; 3 expériences seulement donnent une valeur inférieure à 1,6 (série F) et 44 donnent une valeur supérieure à 2,0.

Cette comparaison n'est d'ailleurs pas très satisfaisante, car nous savons (voir p. 38) que les valeurs de n varient sensiblement entre différentes séries d'expériences faites à des époques différentes, pour des raisons que nous avons attribuées à une transformation de l'état de la paroi. Il est donc préférable de limiter cette comparaison aux expériences des séries P II et P III (tableaux 6 et 3). Dans ce cas la concordance est satisfaisante pour la totalité des expériences.

Les expériences faites en présence de produits de la réaction peuvent intervenir dans cette comparaison. L'équation 6 (ou 6 *bis*) permet d'attendre que l'ordre n d'une expérience en présence de produits de réaction reste égal à 1,89 ; il n'y a divergence que pour une teneur initiale en produits de réaction supérieure à 80 %. L'ordre n est égal à 1,77 pour 80 % ; il est égal à 1,73 pour 90 % et à 1,66 pour 95 %. Les valeurs que nous avons observées sont en accord avec ces déductions (voir tableau n° 20).

VII. — *En résumé*, la détermination directe de l'ordre n en fonction du temps nous a conduit précédemment à admettre la valeur $n = 2$ pour la pyrolyse de l'acétaldéhyde gazeuse ; la moyenne de l'ensemble des mesures donne $n = 1,95$ (chap. IV, p. 41). L'étude de l'influence des gaz de la décomposition sur la vitesse de la réaction fournit une nouvelle valeur $n = 1,8$. Les difficultés qu'on éprouve à reproduire les résultats expérimentaux n'autorisent pas à croire à une contradiction entre ces deux valeurs d'ailleurs voisines.

Les expériences rapportées dans ce chapitre, montrent un fait nouveau : le méthane et l'oxyde de carbone formés par la décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde retardent manifestement cette décomposition. Avec l'approximation à laquelle nous sommes limités dans l'état actuel des choses, l'étude quantitative de ce phénomène fournit une explication satisfaisante de l'ordre double que nous avons constaté pour cette réaction.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir chap. X, p. 115.
(2) Voir chap. VII
(3) Voir chapitre III, p. 30.

CHAPITRE VII

INFLUENCE DES TRACES D'OXYGÈNE SUR LA CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE L'ACÉTALDÉHYDE GAZEUSE

I. Considérations générales. — Nous avons précédemment décrit ([1]) les résultats de nos mesures sur la vitesse de pyrolyse de la vapeur d'acétaldéhyde. Les résultats obtenus avec un premier montage, et surtout pour les températures inférieures à 500°C, présentaient entre eux des écarts importants et anormaux. Il était impossible d'obtenir, même très approximativement, des résultats reproductibles. Après avoir soupçonné successivement différentes causes à ce phénomène, nous avons mis en évidence que l'élimination de l'air dissous de l'acétaldéhyde employée, le degré d'évacuation et l'étanchéité de l'appareil avaient une influence essentielle sur la reproductibilité des résultats.

Des traces d'air ou plus exactement d'oxygène, absolument insuffisantes stœchiométriquement pour provoquer une oxydation perceptible, modifient profondément l'allure de la décomposition thermique :

1° en augmentant notablement la vitesse initiale ;

2° en augmentant considérablement l'ordre n en fonction du temps.

Cette action n'avait pas été signalée dans la littérature, et rien n'indiquait qu'il fût nécessaire de garder minutieusement la réaction du contact de l'air. En effet, on attendrait à priori qu'une trace d'oxygène, dans un milieu aussi facilement oxydable que l'acétaldéhyde et à 500°C, s'éliminât par combustion pratiquement immédiate d'une quantité négligeable du produit organique. Il n'en est pas du tout ainsi ; il suffit par exemple de $2{,}25.10^{-3}$ mm. Hg d'oxygène dans 225 mm. Hg d'acétaldéhyde — soit 1 volume pour 100.000 — pour doubler la vitesse initiale (à 477°C) et rendre l'ordre n en fonction du temps voisin de 6.

Ce phénomène extrêmement curieux que nous avons mis en évidence nous plaçait en face d'un problème nouveau. On pouvait se demander si la réaction thermique existe réellement pour l'acétaldéhyde rigoureusement pure. Comme le voudrait l'ancienne théorie de la catalyse généralisée ([12]), cette décomposition n'est-elle pas due exclusivement, dans les conditions de nos expériences, à des traces inévitables d'oxygène ? C'est pour répondre à cette question que nous avons entrepris l'étude de ce phénomène.

D'un point de vue plus général, il semble que ce phénomène qui marque une relation étroite entre la décomposition thermique et l'oxydation de l'acétaldéhyde gazeuse, apporte un fait nouveau et important aux problèmes encore si mal connus de l'oxydation et de la combustion des produits orga-

niques. De ce point de vue, il mérite une longue étude que nous poursuivons.

Toutefois nous possédons dès à présent quelques renseignements intéressants sur le mécanisme de la réaction qu'il nous a paru utile de rapporter. Ils contribueront d'ailleurs à confirmer nos conclusions sur la limite de sensibilité de la réaction à l'oxygène.

II. Mode opératoire. — L'étude de l'influence des traces d'oxygène, mettant en œuvre des quantités extrêmement faibles de ce gaz, exige une technique très minutieuse. Nous l'avons décrite précédemment (appareils entièrement en verre, élimination de l'air de l'acétaldéhyde employée, contrôle de l'étanchéité, de l'appareil, préparation de l'oxygène, etc...)([2]).

Nous signalerons ici un autre fait qui mérite l'attention.

Il faut soupçonner que la manière d'effectuer le mélange de l'acétaldéhyde et de l'oxygène puisse avoir une influence marquée sur les résultats.

Si on fait le mélange avant de l'introduire dans la fiole chaude, on peut craindre que pendant la durée des manipulations nécessaires il y ait une consommation, difficile à prévoir quantitativement, de l'oxygène par oxydation à froid de la vapeur d'acétaldéhyde.

On peut également faire le mélange directement dans la fiole chaude. Il faut alors nécessairement introduire d'abord l'oxygène dont la pression est très faible, puis l'acétaldéhyde. Théoriquement cette méthode semble bonne. Cependant la paroi de la fiole n'est jamais « propre » ; elle retient par adsorption des produits de réaction et de l'acétaldéhyde. L'introduction préalable de l'oxygène laisse donc craindre encore une consommation partielle de ce gaz, pouvant entraîner d'ailleurs une altération de l'état de la paroi (*).

Nous avons cependant adopté cette seconde méthode, en employant toujours le même mode opératoire afin de rendre comparables les effets des causes d'erreurs que nous venons de signaler. L'étanchéité de l'appareil étant assurée (voir la note au bas de la p. 80), nous avons toujours pris soin :

1° d'évacuer la fiole de façon que l' « indice de désadsorption » (**) soit le même. Pour toutes nos expériences concernant l'influence de l'oxygène, cet indice était compris entre 10^{-3} et 10^{-4} mm.Hg pour 10 minutes, sans que la variation entre ces limites influe sensiblement sur les résultats.

2° d'introduire toujours l'acétaldéhyde dans la fiole chaude 10 minutes exactement après l'introduction de l'oxygène, de façon que le séjour de l'oxygène seul dans la fiole, pendant les manipulations que nécessite l'introduction de la vapeur d'acétaldéhyde, soit toujours de la même durée.

(*) Dans des expériences dont nous parlerons bientôt (p. 84), Verhoek ([7]) attribue le salissement de la paroi à une fine couche de carbone déposé, qu'il propose de détruire par des lavages à l'oxygène vers 500°C.

(**) Nous avons défini ([1]) « l'indice de désadsorption » comme la pression du gaz désadsorbé de la paroi de la fiole de quartz, pendant une durée déterminée après l'évacuation.

La marche d'une expérience était donc la suivante. Une expérience étant terminée, la fiole était évacuée sous 10^{-5} mm.Hg pendant plusieurs heures de façon à obtenir l' « indice de désadsorption » désiré. La très faible quantité nécessaire d'oxygène était approximativement mesurée dans une pipette capillaire. On laissait se détendre ce gaz dans l'appareil de décomposition thermique qui est formé, comme nous l'avons décrit ([2]), d'une « rampe » portant tous les accessoires nécessaires et de la fiole à réaction. La communication avec la pipette étant fermée et l'équilibre étant établi dans l'appareil, la pression de O_2 est mesurée exactement à la jauge de Mac Leod. La fiole est alors fermée et la rampe est évacuée jusqu'à 10^{-5} mm. Hg. Dix minutes exactement après l'introduction de l'oxygène dans la fiole, l'acétaldéhyde est admise, par l'intermédiaire de la rampe, pour réagir.

Comme l'indique l'ensemble de nos mesures, dans ces conditions la reproductibilité des résultats et plus spécialement des vitesses initiales est relativement bonne malgré l'extrême sensibilité du phénomène étudié.

Nous avons toujours intercalé nos expériences avec ou sans oxygène, de façon que la comparaison des résultats puisse se faire dans de bonnes conditions ; les expériences sans oxygène ont été décrites précédemment (séries 0) ([1]). Signalons que d'effectuer des expériences en présence d'oxygène, ou d'admettre dans la fiole puis d'évacuer des quantités d'oxygène de l'ordre de grandeur de celles que nous avons utilisées, est sans influence sensible sur les expériences ultérieures faites avec l'acétaldéhyde pure.

III. Allure caractéristique des expériences en présence de traces d'oxygène. — En présence de traces d'oxygène, la réaction se fait comme pour l'acétaldéhyde pure suivant l'équation $CH_3CHO = CH_4 + CO$. La pression se trouve doublée en fin d'expérience (correction faite de « l'espace mort » de la fiole à réaction). L'analyse du produit final, effectuée par la méthode de Christiansen sur le gaz brut (échantillon 1) et sur le gaz débarrassé par l'oxygène liquide de l'éthane qu'il peut contenir éventuellement (échantillon 2) (voir ([3])) donne les résultats suivants (à 478°C) :

Pres. init. (mm.Hg) de CH_3CHO	Teneur en oxygène en volume	CO % en volume	
		échant. 1	échant. 2
235	0,015 %	50,15	49,75
233	0,009 %	50,25	50,55

Etant donné la précision de la méthode (0,3 à 0,4 %), il n'est d'ailleurs évidemment pas possible de décéler les produits de combustion, dont la proportion maxima serait (expérience OI 37) de l'ordre de 0,01 % du volume total des produits de la réaction.

Les expériences effectuées en présence d'oxygène ont toutes une allure très caractéristique que nous décrirons sur quelques exemples.

Considérons les courbes donnant la variation de pression en fonction du temps des expériences n°s 7, 18, et 19 de la série OI, qui sont représentées à la figure 16, à côté d'une expérience « sans oxygène » prise pour la comparaison (*).

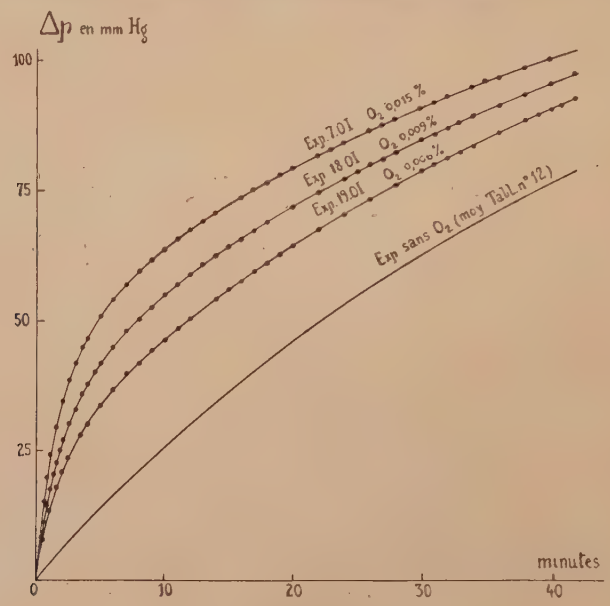


Fig. 16.

Il apparaît nettement que, pour les premiers temps de la réaction, l'oxygène augmente fortement la vitesse ; puis, après une transition assez brutale, la pente de la tangente à la courbe (c'est-à-dire la vitesse) devient sensiblement égale à celle de l'expérience sans oxygène. Le tableau suivant montre bien ce phénomène ; nous y donnons les vitesses, pour les quatre courbes, pour les différents taux de décomposition 0 %, 5 %, 10 %, etc...

N° de l'expérience	19.OI	18.OI	7.OI	Expérience « sans oxygène »
p_0 mm.Hg (CH_3CHO)	226,0	226,0	227,0	226,0
Pression de O_2 mm.Hg	$13,45.10^{-3}$	$20,5.10^{-3}$	$34,0.10^{-3}$	nulle
Teneur en O_2 (en volume)	0,006 %	0,009 %	0,015 %	nulle
v_0 (vitesse initiale)	18,0	27,2	41,7	2,84
v_5	10,3	15,1	30,9	2,56
v_{10}	5,61	9,12	14,6	2,31
v_{15}	3,17	5,13	8,41	2,04
v_{20}	2,10	2,89	4,73	1,82
v_{25}	1,74	1,92	2,52	1,60
v_{30}	1,44	1,50	1,73	1,40
v_{35}	1,26	1,23	1,29	1,21
v_{40}	1,10	1,00	0,975	1,04

(*) Cette expérience sans oxygène est la moyenne des 8 expériences du tableau n° 12 précédemment publié [1].

Cette allure de la réaction en présence d'oxygène apparaît plus nettement encore si on porte le logarithme de la vitesse v en fonction du logarithme de la concentration c de l'acétaldéhyde (ou plus exactement en fonction de log c/c_0, c_0 étant la concentration initiale, de façon que les abcisses du graphique restent les mêmes pour toutes les expériences).

Comme on le voit sur le graphique 17, les courbes log $v = f(\log c/c_0)$,

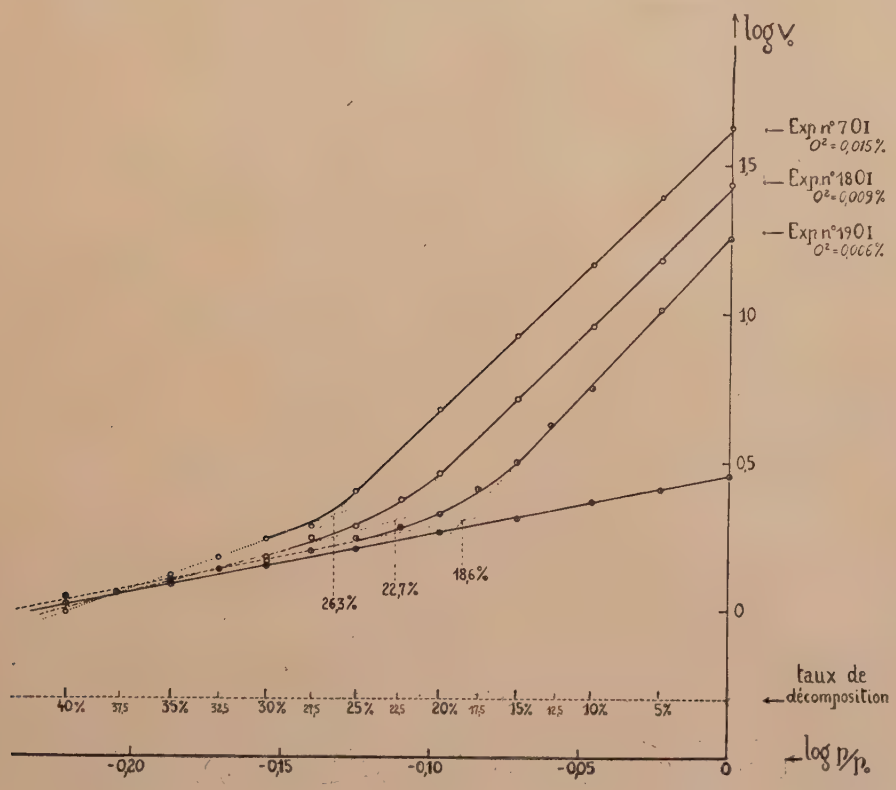


Fig. 17.

pour les trois expériences en présence d'oxygène considérées, se composent de deux segments de droite, réunis dans une zone de transition étroite par une ligne incurvée. Le premier segment de droite a une pente (que nous désignerons par m') très forte, qui paraît caractéristique de l'action de l'oxygène ; le deuxième segment a une pente (que nous désignerons par m) du même ordre de grandeur que celle de la droite représentative de l'expérience « sans oxygène ». Cette allure finale de la réaction semble indiquer que l'action de l'oxygène est alors dissipée. Les valeurs des pentes m et m' varient d'une façon régulière avec les conditions expérimentales, mais l'allure de la réaction, formée de deux parties facilement distinctes, reste toujours la même.

Contrairement à ce qu'on attendrait de considérations d'ordre purement

chimique, de *très petites quantités d'oxygène* absolument insuffisantes pour provoquer une combustion perceptible, *ne disparaissent pas instantanément* au sein d'acétaldéhyde vers 500°C. Ces traces d'oxygène *sont capables de manifester leur présence* — sous leur forme primitive ou sous la forme d'espèces nouvelles extrêmement actives — *pendant un temps notable et de provoquer la décomposition d'une fraction importante de l'acétaldéhyde.*

Pour nos expériences, nous avons observé une durée de persistance de l'oxygène — ou plus exactement de son action — qui varie de 2 à 13 minutes. On peut calculer que chaque molécule d'oxygène provoque, au total, la décomposition de 700 à 4 000 molécules d'acétaldéhyde suivant les conditions expérimentales.

L'allure du phénoméne, tel que nous venons de le décrire, permet de supposer que la vitesse mesurée (que nous désignerons par V) est la somme des vitesses de deux processus : de la réaction thermique de vitesse v et de la réaction « provoquée » par l'oxygène de vitesse v'. Cette hypothèse est assurément une première approximation, car en réalité la pente m du second segment de droite des courbes $\log V = f(\log c/c_0)$ est sensiblement supérieur à la valeur de l'ordre n de la réaction « sans oxygène ». Il est cependant préférable pour une première étude d'un phénomène très complexe de ne considérer que les effets les plus marqués. Nous avons donc admis, dans ce qui suit, l'hypothèse de l'additivité de l'action thermique et de l'action de l'oxygène. Au demeurant, cette hypothèse est plutôt un mode de représentation qui permet une description simple et à la fois précise du phénomène qu'une hypothèse véritable.

IV. Influence de la teneur en oxygène. Limite inférieure de la sensibilité de la réaction à l'oxygène. — A) Quatre séries d'expériences ont été faites en faisant varier de 0 à 0,025 % (en volume) la teneur en oxygène du mélange, pour une même concentration initiale d'acétaldéhyde. Les résultats sont donnés dans les tableaux 21 (477°C, $p_0 = 225{,}5$), 22 (477°C, $p_0 = 141{,}5$ et $p_0 = 76$) et 24 (512°C et $p_0 = 228$). Les expériences n'ayant pas été faites exactement à la même pression initiale d'acétaldéhyde, les vitesses initiales obervées V_0 sont exprimées (6e colonne) par le taux de décomposition qui serait atteint en une minute. La variation de V_0 en fonction de la teneur en oxygène est représentée graphiquement dans les figures 18 et 21.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure immédiatement que, entre les limites étudiées, *la vitesse initiale de la réaction en présence de faibles quantités d'oxygène croît proportionnellement à la teneur en oxygène.*

Ce fait nous permet maintenant de rechercher si les expériences que nous disons « sans oxygène » n'ont pas été, en réalité, contaminées par des traces éventuelles d'oxygène.

Pour cela, nous comparerons les vitesses initiales pour les expériences dites « sans oxygène » (*) aux valeurs extrapolées pour 0 % de O_2 des quatre séries d'expériences dont nous venons de donner les résultats.

(*) Ces valeurs ont été déterminées par interpolation des droites $\log v_0 = f(\log p_0)$, précédemment rapportées [1], que l'ensemble des expériences sans oxygène permet de tracer.

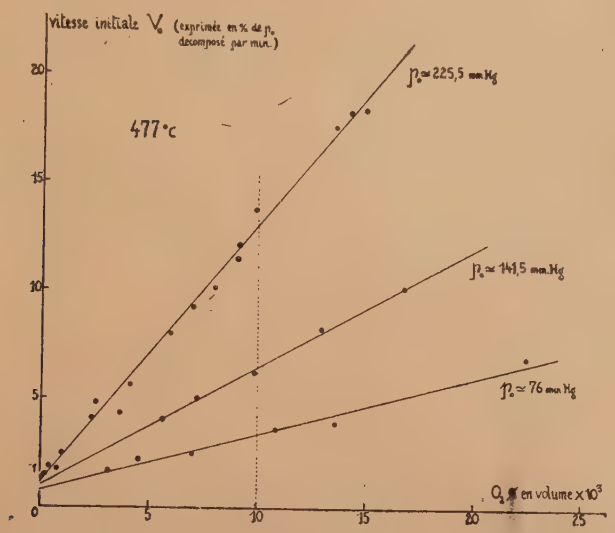


Fig. 18.

Tableau n° 21

Action des traces d'oxygène. Influence de la concentration d'oxygène.

N° de l'exp.	T(°C)	Pression (mm.Hg) CH_3CHO (p_0)	Pression (mm.Hg) O_2	O_2 % (en volume) × 10^3	V_0 exprimée en % de p_0 décomp. par min.	Allure de la courbe log V = f(log c/c_0) m'	m	τ_i	t_i (min)	N
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
13.0.II	476,8	221,5	2.10^{-4}	0,09	1,33	2,1	<d°	—	—	—
15 «	477,2	226,5	4,5 «	0,20	1,48	2,55	<d°	—	—	—
12 «	277,3	227,0	8,5 «	0,375	1,85	4,4	2,2	15,1 %	12,7	3650
20 «	477,0	226,0	$1,7.10^{-3}$	0,75	1,72	5,4	?	?	?	?
16 «	478,0	221,0	2,1 «	0,95	2,45	5,9	2,0	14,4 %	10,0	3100
5.0.I	476,7	224,5	5,2 «	2,32	4,07	9,7	2,4	13,9 %	7,7	2150
14.0.II	478,0	227,0	5,7 «	2,50	4,77	8,25	2,3	17,4 %	9,0	2020
17.0.I	477,2	«	8,25 «	3,63	4,29	10,9	2,3	12,7 %	6,5	1400
6 «	476,5	226,0	9,3 «	4,10	5,60	9,5	2,45	17,8 %	9,3	1600
19 «	477,0	«	$1,34.10^{-2}$	5,95	7,96	10,7	2,1	18,6 %	8,2	1560
8 «	477,5	«	1,59 «	7,0	9,20	8,75	2,6	24,5 %	10,9	1750
10.0.III	477,0	229,0	1,83 «	8,0	10,1	?	?	?	?	?
15.0.I	477,0	227,0	2,05 «	9,05	11,42	9,9	2,5	23,6 %	9,8	1370
18 «	478,0	226,0	2,05 «	9,10	12,05	10,0	2,75	22,7 %	8,4	1450
20 «	476,8	225,0	2,22 «	9,9	13,7	10,3	2,8	23,0 %	8,5	1350
9 «	476,6	217,5	2,95 «	13,6	17,55	10,3	3,0	25,8 %	10,0	1100
15.0.III	478,0	219,0	3,14 «	14,3	18,25	10,4	2,9	26,0 %	10,1	1000
7.0.I	477,2	227,0	3,4 «	15,0	18,37	9,7	3,7	26,3 %	8,2	1140

Moyenne : 225,5

TABLEAU N° 22

Actions des traces d'oxygène. Influence de la concentration d'oxygène.

N° de l'exp.	T(°C)	Pression (mm.Hg) CH_3CHO (p_0)	Pression (mm.Hg) O_2	O_2 % volume) (en $\times 10^3$	V_0 exprimée en % de p_0 décomp. par min.	Allure de la courbe log V = f(log c/c_0) m'	m	τ_i	t_i (min.)	N
	477°0	141,5	0	0	0,975	(2,0)	—	—	—	—
24.0.I	«	145,5	8,15.10⁻³	5,6	4,02	11,4	3,3	10,25 %	5,8	910
12.0.III	«	142,0	10,20 «	7,2	5,00	9,2	2,2	19,4 %	12,1	1250
26.0.I	«	140	13,80 «	9,85	6,18	10,5	3,3	16,8 %	8,2	950
23 «	477,3	141,5	18,30 «	12,95	8,21	10,4	3,3	20,4 %	10,0	890
25 «	478,0	137,5	2,31 «	16,8	10,1	10,1	3,4	22,5 %	9,9	800
	Moyenne 141,3									
16.0.I	478,0	75,5	2,34.10⁻³	3,10	1,62	?	?	?		
4 «	476,5	76,25	3,43 «	4,50	2,18	5,40	?	?		
11 «	477,0	76,0	5,30 «	7,00	2,45	?	?	?		
20.0.III	477,5	76,5	8,30 «	10,85	3,59	6,25	(5,2)	(11,3 %)		
22 «	477,5	76,5	10,4 «	13,6	3,84	6,00	(4,3)	(22,3 %)		
21 «	477,0	75,5	17,0 «	22,5	6,90	6,0	?	?		
	Moyenne 76,0									

L'extrapolation a été faite par la méthode des moindres carrés [4]. Les résultats sont les suivants :

	Vitesse initiale (en % de p_0 décomp. en 1 min.) observée	extrapolée
Série à 477°C, p_0 = 225,5 mm Hg	1,24 ± 0,030	1,115 ± 0.10
» » p_0 = 141,3 »	0,975 ± 0,025	0,990 ± 0,10
» » p_0 = 76 »	0,705 ± 0,020	0,745 ± 0,13
» à 512°C, p_0 = 228 »	4,39 ± 0,030	4,20 ± 0,10

La concordance est satisfaisante et nous pouvons conclure que *nos expériences dites « sans oxygène » ont bien été effectuées à l'abri de l'oxygène*, ou plus précisément que, dans les conditions de nos expériences, la décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde n'est pas influencée par une teneur en oxygène inférieure à 0,00001 % en volume.

B) Les quatre séries d'expériences considérées permettent d'autres observations.

Dans les tableaux 21 et 22, l'allure de la courbe log V = f(log c/c_0) est résumée, pour chaque expérience, dans les colonnes 7, 8, 9 et 10. Les pentes m' et m ont été été définies précédemment, τ_i représente le taux de décomposition auquel correspond l'intersection des deux segments de droite de la courbe log V = f(log c/c_0) ; ce taux de décomposition a été atteint au bout d'un temps t_i (exprimé en minutes).

Si on admet que l'action de l'oxygène cesse au point d'intersection des

deux segments de droite des courbes $\log v = f(\log c/c_0)$, il suffit de déduire du taux de décomposition τ_i correspondant à ce point la quantité de la substance initiale décomposée dans le même temps par la réaction thermique, pour obtenir la quantité d'acétaldéhyde ayant réagi exclusivement sous l'influence de l'oxygène. On en déduit immédiatement le nombre N de molécules d'acétaldéhyde décomposées par l'action d'une seule molécule d'oxygène.

Ce calcul a été possible pour la plupart des expériences et les résultats sont représentés dans la colonne 11 des tableaux. Malgré le caractère approximatif de ces valeurs, il semble bien :

1° que l'efficacité de l'oxygène à provoquer la décomposition de l'acétaldéhyde diminue quand la teneur en oxygène augmente. Dans les expériences à 477°C et pour $p_0 = 225,5$ mm. Hg, le nombre N passe de 3 650 pour 0,0004 % de O_2 aux environs de 1 100 pour des teneurs en oxygène de l'ordre de 0,015 %. Il semble donc que les molécules d'oxygène se gênent entre elles, dans leur action sur l'acétaldéhyde.

2° que l'augmentation de la concentration d'acétaldéhyde favorise l'action de l'oxygène. A 477°C, les valeurs N de la série d'expériences à 225,5 mm. Hg

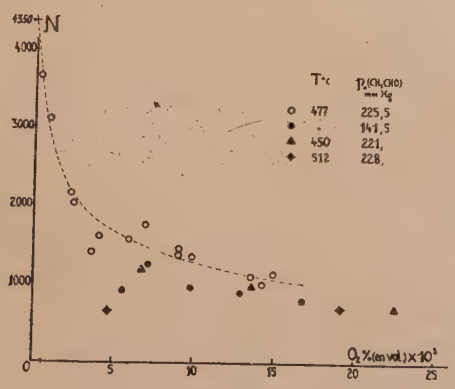


Fig. 19.

d'acétaldéhyde sont plus grandes que les valeurs N à même teneur en oxygène de la série à 141,5 mm. Hg.

3° qu'à concentration constante d'acétaldéhyde, le maximum de l'effet de l'oxygène est compris entre 450 et 512°C. Les valeurs N sont en effet plus élevées pour 477°C que pour les températures extrêmes (voir tableau n° 24).

Les différentes valeurs de N de la série d'expériences à 477°C et à $p_0 =$ 225,5 mm. Hg fournissent une confirmation de notre conclusion précédente, suivant laquelle la réaction thermique pure existe réellement et que c'est cette réaction que nous avons précédemment étudiée (1).

En effet, ces valeurs permettent de tracer une courbe (graphique 19) qu'on peut extrapoler (*). Pour une teneur nulle en oxygène — c'est-à-dire

(*) L'extrapolation se fait facilement sur la courbe représentant la variation de 1/N en fonction de la teneur en oxygène.

pratiquement pour une proportion d'oxygène de l'ordre de 0,00001 % — le nombre de molécules d'acétaldéhyde décomposées par l'action d'une seule molécule d'oxygène est égal à 4 350. D'autre part, étant donné la technique de nos expériences, la pression maxima d'air qui pourrait se trouver dans notre appareil est inférieure à 10^{-4} mm. Hg. En nous plaçant dans les conditions les plus défavorables (c'est-à-dire en supposant l'existence de cette quantité d'air dans l'appareil), ceci représenterait une teneur de 4.10^{-8} volume d'oxygène par volume d'acétaldéhyde introduit dans la fiole chaude (*). Si chaque molécule d'oxygène entraîne la décomposition de 5 000 molécules d'acétaldéhyde, ces traces d'air provoqueraient la décomposition de 0,02 % (en volume) de l'acétaldéhyde. En prenant pour N la valeur de la plus grande longueur de « chaîne de réaction » connue, soit 10^5, cette contamination par l'oxygène ne déterminerait que la décomposition de 0,4 % de la substance, soit encore une proportion absolument négligeable décomposée immédiatement.

En définitive, en admettant les conditions qui nous sont les plus défavorables, la quantité maxima d'oxygène qui peut contaminer l'acétaldéhyde au cours d'une expérience dite « sans oxygène », ne peut entraîner qu'un effet imperceptible. *La réaction observée dans ces conditions était donc bien due à l'effet thermique seul sur l'acétaldéhyde pure.*

C) On remarquera enfin, en considérant les pentes m' et m, la variation régulière de l'allure de la réaction avec les conditions expérimentales. Pour la série à 477°C et $p_0 = 225{,}5$ mm., pour les très faibles teneurs en oxygène la courbe $\log v = f(\log c/c_0)$ admet une seule pente voisine de 2 (expériences 13 et 15.O.II). La teneur en oxygène augmentant régulièrement, on observe une variation lente et grossièrement proportionnelle à la teneur en oxygène du coefficient m ; la variation de m' est beaucoup plus rapide et cette pente semble atteindre une valeur limite maxima de l'ordre de 10 au delà de 0,007 % d'oxygène. Il semble qu'il y est parallélisme entre les variations de m' et du nombre N.

(*) Dans les essais d'évacuation poussée que nous avons faits au cours de nos expériences pour contrôler l'étanchéité de l'appareil, nous avons observé :

1° Que la fiole chaude ayant été débarrassée des gaz adsorbés par chauffage à 700°C et évacuation de 48 h. à 10^{-5} mm. Hg, il faut 20 minutes à 2 h. pour que la pression atteigne 10^{-4} mm. Hg. Etant donné l'allure de l'augmentation de pression en fonction du temps, il est invraisemblable que cette pression soit due à de l'air ; la majeure partie du gaz est d'ailleurs condensable dans l'air liquide.

2° Que pour le reste de l'appareil, et en particulier pour la réserve où est gardée l'acétaldéhyde, la pression est inférieure à 10^{-4} mm. Hg. si on refroidit l'acétaldéhyde dans l'oxygène liquide.

Admettons que cette pression soit due à de l'air. Ceci représente 2.10^{-5} mm. Hg d'oxygène au maximum. Avant d'être introduite dans la fiole chaude, l'acétaldéhyde est amenée dans la « rampe » de l'appareil à une pression de 500 mm. Hg environ. Ce gaz se trouverait donc mélangé d'oxygène dans la proportion de $\frac{2.10^{-5}}{5.10^2} = 4.10^{-8}$ volume d'oxygène pour 1 volume d'acétaldéhyde.

Signalons enfin qu'on pourrait croire que l'acétaldéhyde que nous avons employée retienne une quantité notable d'air dissous, malgré le soin que nous avons apporté à éliminer tous les gaz dissous dans ce liquide. Ceci est très peu probable, car nous avons vérifié qu'après la première distillation sous le haut vide (²) de ce liquide, le nombre des distillations ultérieures faites sur le même produit n'influe aucunement sur les résultats obtenus.

Pour 450°C la valeur m' devient très grande (de l'ordre de 20) ; elle diminue notablement (entre 5 et 6) à 512°C.

V. Influence de la concentration de l'acétaldéhyde. — Nous voyons sur le graphique 18 que, pour un mélange à proportions fixes de CH_3CHO et de O_2, la vitesse initiale V_0 varie notablement quand on passe d'une pression initiale $p_0 = 225,5$ mm. Hg à $p_0 = 76$ mm. Hg.

Recherchons la loi de cette variation sur un mélange contenant en volume 99,99 % de CH_3CHO et 0,01 % d'oxygène. Chacune des droites du graphique 18 fournit un point expérimental (point croisé du graphique 20). D'autres points sont fournis par quelques expériences à 477°C (tableau 23) effectuées à des pressions initiales variables d'acétaldéhyde et d'oxygène. Etant donné que la vitesse initiale croît proportionnellement à la teneur en oxygène, il est facile de calculer pour ces nouvelles expériences quelle serait la vitesse initiale pour un mélange contenant exactement 0,01 % en volume d'oxygène.

Considérons exclusivement la part de la vitesse initiale due à la réaction provoquée par l'oxygène, soit $v'_0 = V_0 - v_0$, v_0 étant la vitesse initiale de la réaction thermique pure. Cette valeur v'_0 exprimée en mm. Hg par minute est donnée dans la dernière colonne du tableau 23. Le graphique 20 représente la variation de log v'_0 en fonction de log p_0. La pente de la droite est égale à 2,46.

TABLEAU N° 23

Action des traces d'oxygène. Influence de la concentration d'acétaldéhyde

N° de l'exp.	T(°C)	Pression initiale (mm.Hg) CH_3CHO (p_0)	Pression initiale (mm.Hg) O_2	O_2 % en vol. × 10^3	Vitesse initiale (en mm.Hg/min.) V_0 (réaction totale)	v_0 réaction thermique pure	v_0' réaction provoquée par O_2	v_0' réaction provoquée par 0,01 % de O_2
Intrapolé du graphique 18	477 ± 1°C	225,5 (2,353)	—	10,0	29,2	2,805	—	26,4 (1,422)
«	« «	141,5 (2,150)	—	«	9,06	1,38	—	7,68 (0,885)
«	« «	76,0 (1,881)	—	«	2,515	0,535	—	1,98 (0,297)
O.III.18	477,8 «	81,75 (1,912)	$9,7.10^{-3}$	11,9	3,17	0,60	2,57	2,16 (0,334)
« 14	477,5 «	85,0 (1,929)	11,0 «	12,95	3,96	0,38	3,32	2,565 (0,409)
O.I.28	477,0 «	103,0 (2,013)	21,8 «	21,2	10,10	0,852	9,25	4,305 (0,634)
O.III.13	477,2 «	108,0 (2,033)	9,5 «	8,8	5,23	0,916	4,31	4,90 (0,690)
« 17	477,4 «	114,0 (2,057)	16,45 «	14,4	8,50	1,00	7,5	5,21 (0,717)
« 16	477 «	157,5 (2,197)	16,45 «	10,45	14,4	1,64	12,75	12,2 (1,086)
O.I.27	477 «	182,5 (2,261)	2,59 «	14,15	26,0	2,042	23,95	16,95 (1,229)
O.III.11	476,5 «	183,5 (2,264)	8,5 «	4,65	8,12	2,066	6,05	13,05 (1,116)

Les chiffres entre parenthèses sont les logarithmes vulgaires des nombres écrits au-dessus.

Pour la réaction provoquée par l'oxygène, on peut écrire :

$$v_0' = k_0'(CH_3CHO)^{n_1}(O_2)^{n_2}$$

(les parenthèses représentent des concentrations). Dans le cas présent, on peut écrire : $(O_2) = 10^{-4}\,(CH_3CHO)$. Soit :

$$v_0' = k_0''(CH_3CHO)^{n_1+n_2}$$

On sait que pour une concentration constante d'acétaldéhyde la vitesse

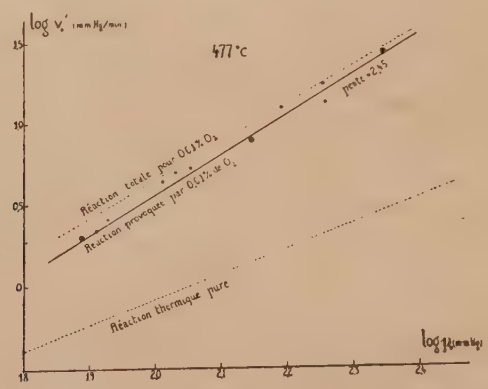


Fig. 20.

initiale varie proportionnellement à la concentration de l'oxygène ; on a donc $n_2 = 1$. D'autre part on mesure $n_1 + n_2 = 2{,}46$ soit sensiblement 5/2. En définitive, en admettant que la réaction observée soit la somme de la réaction thermique et de la réaction provoquée, on peut écrire pour la vitesse initiale de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde gazeuse en présence des traces d'oxygène :

$$V_0 = k_0(CH_3CHO)^{3/2} + k_0'(CH_3CHO)^{3/2}(O_2)$$

Connaissant la valeur de k_0 (4) il est facile de calculer k'_0. Pour 477°C, on trouve :

$$k_0 = 0{,}000818$$
$$k_0' = 0{,}3830$$

(Ces valeurs étant exprimées dans les unités pratiques ; c'est-à-dire la minute, et l'unité de concentration correspondant à une pression de 1 mm. Hg à la température considérée.)

VI. Influence de la température : coefficient thermique négatif de la réaction provoquée. — Pour une concentration approximativement (*) cons-

(*) La concentration qui correspond à 225,5 mm. Hg à 477°C représente 213 mm. Hg à 450°C et 234 mm. Hg à 512°C.

tante d'acétaldéhyde, l'influence de la concentration de l'oxygène a été étudiée à trois températures : 512°C, 477°C et 450°C. Pour les deux températures extrêmes, les résultats sont réunis dans le tableau n° 24 ; pour 477°c, les résultats ont été donné précédemment dans le tableau n° 21 et le graphique 18. Dans le graphique 21 la vitesse initiale v'_0 de la réaction provoquée a été portée en fonction de la teneur en oxygène.

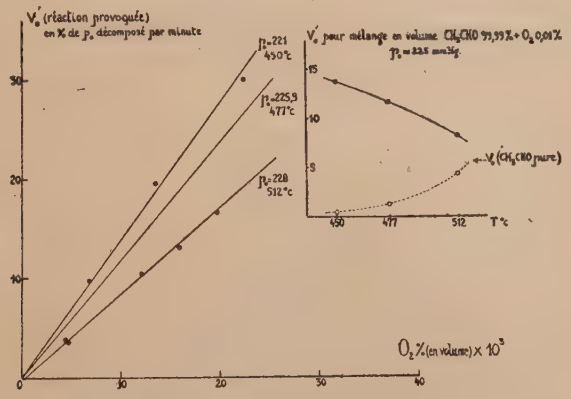


Fig. 21.

Ce graphique met en évidence un nouveau fait intéressant. *La vitesse initiale v'_0 de la réaction provoquée décroît quand la température augmente.* C'est un nouvel exemple d'un phénomène relativement rare en cinétique chimique, d'une réaction dont le coefficient thermique est négatif.

TABLEAU N° 24

Action des traces d'oxygène. — Influence de la température

n° de l'exp.	T°C	pression initiale (mm. Hg) CH_3CHO (p_0)	pression initiale (mm. Hg) O_2	O_2 % en vol. × 10^3	V_0	allure de la courbe log V = f(log c/c_0) m'	m	τ_i	t_i (min.)	N
moyenne de la série F	512	228,0	0	0	4,39	(2,0)	—	—	—	—
O. I. 31	512	229,0	$1,01.10^{-2}$	4,4	8,20	5,3	?	?	?	?
« 29	511	228,0	1,075 «	4,7	7,95	5,5	2,35	12 %	2,2	650
« 32	512	229,0	2,77 «	12,1	14,72	?	?	?	?	?
« 33	512	225,5	3,585 «	15,9	17,40	6,0	?	?	?	?
« 30	512,5	228,0	4,38 «	19,2	20,90	5,6	2,85	30 %	4,4	700
	moy.	228,0								
O. I. 35	451,0	212,0	0	0	0,44	1,9	—	—	—	—
« 36	450,0	226,5	0	0	0,44	1,85	—	—	—	—
« 38	449,5	219,0	$1,49.10^{-2}$	6,8	10,0	24,8	5,8	11 %	6,5	1170
« 40	450,0	225,0	3,05 «	13,6	19,9	19,7	5,5	16,4 %	8,0	970
« 37	451,0	219,0	4,95 «	22,6	30,5	18,3	5,45	20 %	9,6	700
	moy.	221,0								

Le graphique 21 (à droite) et le tableau suivant permettent de comparer l'influence de la température sur la vitesse de la réaction thermique et de la réaction provoquée pour le mélange considéré.

Température °C	Pression initiale en mm.Hg	Vitesses initiales expérimées en taux de décomposition par minute		
		V_0 réaction totale	v_0 réaction thermique	v_0' (= $V_0 - v_0$) réaction provoquée
450°C	221,0	14,20	0,44	13,75
477°C	225,5	12,95	1,24	11,70
512°C	228,0	12,66	4,39	8,30

VII. Confirmation de nos résultats. — Quelques mois après leur publication sommaire ([5]) ([6]), ces résultats ont été confirmés par VERHOEK ([7]). Cet auteur a répété nos expériences et étendu la domaine de la proportion d'oxygène de dix fois environ. Il a observé la même allure pour la réaction et admis, comme nous, que l'action de l'oxygène cesse vers la région de la courbe expérimentale (augmentation de pression en fonction du temps) correspondant à une variation brutale de la vitesse. Les résultats de VERHOEK sont du même ordre de grandeur que les nôtres. A 480°C par exemple (la pression initiale n'est pas indiquée) on trouve pour un mélange à $4,3 \cdot 10^{-3}$ % d'oxygène qu'une molécule décompose 900 molécules d'acétaldéhyde ; pour un mélange riche en oxygène, (0,39 %) ce nombre tombe à 150. Pour des teneurs en oxygène variant de 0,1 à 0,5 %, la vitesse varie suivant l'ordre 1 avec la concentration d'oxygène et suivant un ordre non déterminé mais supérieur à 1 avec la concentration de l'acétaldéhyde.

VERHOEK a mis de plus en évidence un nouveau fait intéressant. La vitesse initiale des expériences, ainsi que la proportion d'acétaldéhyde décomposée par l'oxygène, ne décroissent que d'une façon peu importante, dans une fiole à grande surface (le rapport surface/volume de la fiole remplie de sphères de quartz étant de 16 au lieu de 1 pour une fiole vide). C'est une nouvelle preuve que l'oxygène agit en phase gazeuse et non pas exclusivement, comme on pourrait le supposer, en détruisant la couche adsorbée empoisonnant la surface.

VIII. Interprétation des résultats. — Le but essentiel de notre travail a été atteint, puisque nous nous proposions de rechercher la limite inférieure de sensibilité de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde gazeuse aux traces d'oxygène, et d'établir ainsi, comme nous l'avons fait, la validité de nos ésultats sur cette réaction.

Il reste cependant que l'action de l'oxygène est un phénomène nouveau et vraisemblablement important, dont il serait intéressant d'élucider le mécanisme.

A la suite des recherches de L. Farkas et de Sacchse ([8]), qui ont montré que l'action accélératrice de l'oxygène sur la vitesse de transformation de l'hydrogène para en hydrogène ortho était due au paramagnétisme de la molécule O_2, nous avons pensé que l'effet pouvait être le même dans le phénomène observé sur la vapeur de l'acétaldéhyde.

Cette hypothèse ne s'est pas confirmée, car quelques expériences effectuées en substituant dans les mêmes proportions le gaz NO à l'oxygène nous ont montré que la vitesse de réaction n'est pas sensiblement altérée dans ce cas. Verhoek ([7]) a étudié en détail depuis l'influence de NO sur la réaction ; l'influence n'est sensible que pour des teneurs considérablement plus élevées que celles qui déterminent une action nette dans le cas de l'oxygène.

Les théories actuelles de l'oxydation ([9]), qui sont d'ailleurs très fragiles, et d'autre part les différents mécanisme *simples* qu'on peut imaginer ne permettent pas d'interpréter le phénomène. Cependant les conclusions auxquelles nous a mené l'ensemble de nos expériences permettent de fixer quelques directives pour l'établissement du schéma cinétique de la réaction « provoquée ».

1° Le phénomène que nous avons décrit est dû, en toute évidence, à une *réaction par chaînes initiée par l'oxygène.* Le nombre N que nous avons déterminé pour la plupart de nos expériences est une mesure de la longueur des chaînes.

2° Pour une même concentration d'acétaldéhyde, la diminution de la longueur des chaînes provoquée par l'augmentation de la teneur en oxygène, indique que la rupture des chaînes est due à la combinaison *entre eux* des centres actifs qui naissent de la molécule d'oxygène.

3° L'action favorisante de la paroi à la rupture des chaînes expliquerait, d'une part les observations de Verhoek sur la diminution de la longueur des chaînes par l'augmentation du rapport surface/volume de la fiole, et d'autre part l'accroissement que nous avons observé de l'effet de l'oxygène avec la concentration croissante de l'acétaldéhyde à teneur égale en oxygène (effet matelas).

4° Le coefficient thermique négatif de la réaction provoquée par l'oxygène peut s'expliquer de deux façons. On peut supposer que l'oxygène agit par triples chocs ; comme on le sait, grâce aux calculs de Kassel ([10]), le nombre des triples chocs augmente quand la température décroît. On peut admettre également une hypothèse analogue à celle que Bodenstein développe actuellement ([11]) pour expliquer le coefficient thermique négatif des réactions de NO avec les halogènes. La molécule d'oxygène n'agirait pas directement, mais par l'intermédiaire d'un composé nouveau dont la concentration stationnaire serait diminuée par l'élévation de la température.

Ces considérations guideront nos recherches ultérieures sur ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir chap. IV
(2) Voir chap. I
(3) Voir chap. II, p. 18.
(4) Voir chap. V, p. 52.
(5) Letort. — *C. R.* (197), **1933**, p. 1042.
(6) Letort. — *C. R.* (200), **1935**, p. 312.
(7) Verhoek. — *Trans. Far. Soc.* (31), **1935**, p. 1527.
(8) L. Farkas et Sacchse. — *Sitz. Preuss. Akad. Wissen.*, **1933**, séance du 11 avril.
Sacchse. — *Z. physik. Chem.* (24 B), **1934**, p. 429.
(9) Semenoff. — *Chemical Kinetics and chain reactions.* Oxford, **1935**, p. 358.
Norrish. — *Proc. Roy. Soc.* (150 A), **1936**, p. 58.
(10) Kassel. — *Kinetics of homogeneous gas reactions.* New-York, **1932**, p. 87.
(11) Bodenstein. — *Rapports du 5e Conseil Solvay*, **1935**, p. 4 et 42.
Z. physik. Chem., (175 A), **1936**, p. 294.
(12) Letort. — *Conceptions actuelles du mécanisme de réactions chimiques.* Coll. Actual. Scientif. n° 509 Hermann Ed. **1937** p. 20.

CHAPITRE VIII

DISCUSSION DU MÉCANISME DE LA RÉACTION (1re PARTIE) DISCUSSION DE LA THÉORIE DE FLETCHER ET HINSHELWOOD

I. Généralités. — Quel est le mécanisme de la décomposition thermique homogène de l'acétaldéhyde gazeuse ?

L'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons exposés [1], nous permet maintenant de discuter cette question. Deux théories ont été proposées ; l'une et l'autre dépassent d'ailleurs le cadre du problème de l'acétaldéhyde, car il est évident que la théorie d'un cas particulier de décomposition thermique peut s'étendre facilement, du moins dans ses grandes lignes, à l'interprétation d'un grand nombre de réactions analogues. D'une part, Fletcher et Hinshelwood interprètent la réaction comme la somme de plusieurs processus quasi-monomoléculaires indépendants ; d'autre part, F. O. Rice et Herzfeld ont été les premiers à proposer un schéma cinétique de la réaction, qui prévoit l'existence de chaînes de réactions entraînées par des radicaux libres. Nous examinerons successivement ces deux interprétations.

II. Exposé de la théorie de Fletcher et Hinshelwood [2]. — Dans l'étude qu'ils ont consacrée, en 1933, à la cinétique de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde, Fletcher et Hinshelwood considèrent que les courbes obtenues, en portant les valeurs expérimentales de l'inverse de la durée de demi-réaction $1/t_{50}$ en fonction de la pression initiale p_0, sont formées de plusieurs segments de droite. Ces auteurs attachent à ce fait une grande importance, et c'est sur cette base expérimentale qu'est établie toute leur interprétation du mécanisme de la réaction. En effet, pour expliquer ce fait, Fletcher et Hinshelwood tiennent le raisonnement suivant :

On sait [3] que pour une réaction quasi-monomoléculaire simple, la courbe $1/t_{50} = f(p_0)$ pour les basses pressions est suffisamment aplatie pour être assimilée à une droite confondue avec la tangente à l'origine de cette courbe. Pour les hautes pressions, la courbe est également très aplatie et peut être assimilée à l'asymptote pour $p_0 = \infty$, c'est-à-dire à une droite grossièrement parallèle à l'axe des pressions initiales. La zone curviligne intermédiaire entre ces deux segments de droite peut être assez étroite pour que la variation de pente se fasse très rapidement. D'autre part, l'expression $1/t_{50}$ étant une mesure approximative de la vitesse d'une réaction, si plusieurs réactions indépendantes contribuent à la réaction globale, la somme des valeurs $1/t_{50}$ des processus élémentaires donnent la vitesse de la réaction globale. Chacune des

courbes $1/t_{50} = f(p_0)$ des processus élémentaires présentant des segments de droite, il se trouve, comme FLETCHER et HINSHELWOOD le montrent sur un exemple graphique (fig. 22, A), que la courbe $1/t_{50} = f(p_0)$ de la réaction globale peut en présenter également.

FLETCHER et HINSHELWOOD considèrent donc que la seule interprétation vraisemblable des lignes polygonales qu'ils ont observées, consiste à admettre que la décomposition thermique de l'acétaldéhyde en méthane et oxyde de carbone est due à la contribution de trois ou plusieurs décompositions quasi-monomoléculaires simples et indépendantes. D'une façon plus précise ces

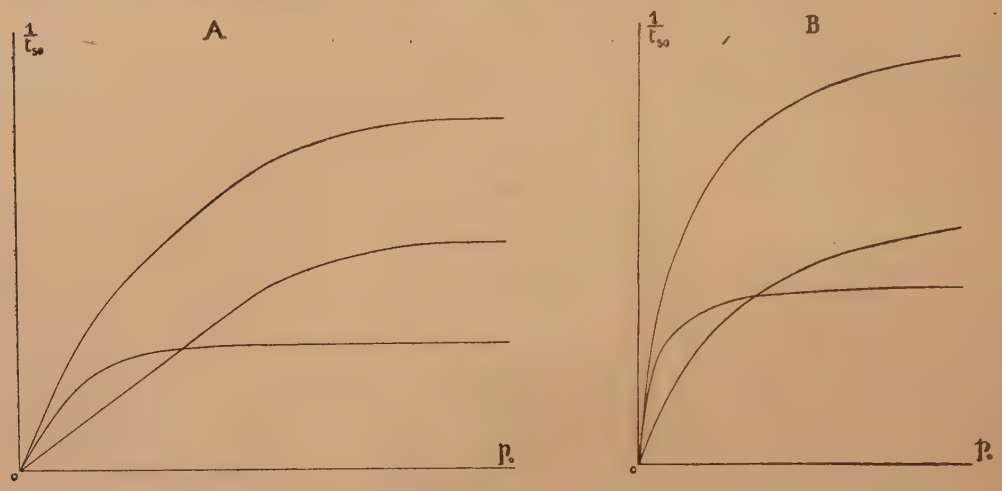


Fig. 22.

auteurs admettent qu'il existe différents états activés de la molécule CH_3CHO correspondants à des distributions différentes de l'énergie d'activation entre les vibrateurs de la molécule (*). L'échange d'énergie, en absence de choc, entre les différents groupes de vibrateurs mis en cause serait suffisamment difficile pour qu'on puisse considérer ces états activés comme nettement indépendants, c'est-à-dire comme ayant des énergies d'activation et des probabilités de réaction distinctes.

FLETCHER et HINSHELWOOD considèrent que la variation, qu'ils ont observée, de l'énergie d'activation de la réaction en fonction de la pression initiale offre une confirmation de cette hypothèse, puisque chacune des énergies d'activation mesurées correspond à un état activé différent de la molécule d'acétaldéhyde. Nous avons discuté précédemment la validité de cette conclusion ([11]).

Bien que peu rigoureuse et d'un caractère strictement qualitatif, l'hypothèse de FLETCHER et HINSHELWOOD, concernant la pyrolyse de la vapeur d'acétal-

(*) D'où un nombre de degrés de liberté qui ne sera pas nécessairement le même pour ces différents états d'activation.

déhyde, a pris une certaine importance en cinétique chimique. En effet, à l'école d'HINSHELWOOD, on a attribué ultérieurement des courbes $1/t_{50} = f(p_0)$ analogues à celles de l'acétaldéhyde pour les décompositions thermiques du protoxyde d'azote ([4]), de la trichloracétaldéhyde ([5]), de la propionaldéhyde ([6]) et de l'acétone ([7]). La pluralité distincte des états activés serait le cas général pour les molécules « moyennement complexes » (molecules of intermediate complexity) ([8]), et à la faveur de cette hypothèse HINSHELWOOD et ses collaborateurs ont formulé quelques conclusions générales sur le processus intime de l'activation des molécules organiques par collisions ([9]).

III. Critique de cette interprétation. — L'interprétation de FLETCHER et HINSHELWOOD ne paraît ni suffisamment établie du point de vue expérimental,

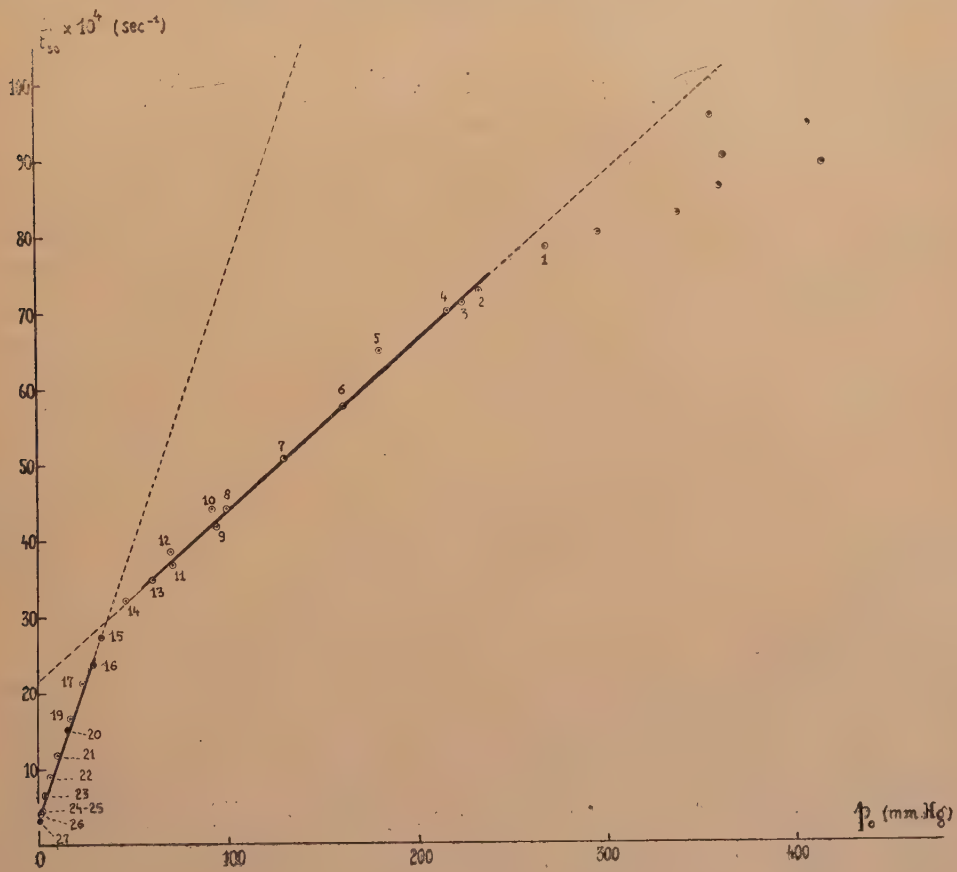


Fig. 23

ni satisfaisante du point de vue théorique. Pour le montrer, nous développerons successivement les différentes objections qu'on peut lui adresser.

1° *Du point de vue expérimental* les lignes polygonales proposées par FLET-

CHER et HINSHELWOOD sont tracées arbitrairement, et ne répondent à aucune nécessité.

FLETCHER et HINSHELWOOD se contentent d'une estimation à vue pour réunir les points expérimentaux par une succession de segments de droite, soudés entre eux par des raccords curvilignes sur lesquels les auteurs ne fournissent d'ailleurs aucune indication. On ne voit pas de raison de ne pas tracer d'autres droites et d'autres courbes que celles qui ont été adoptées.

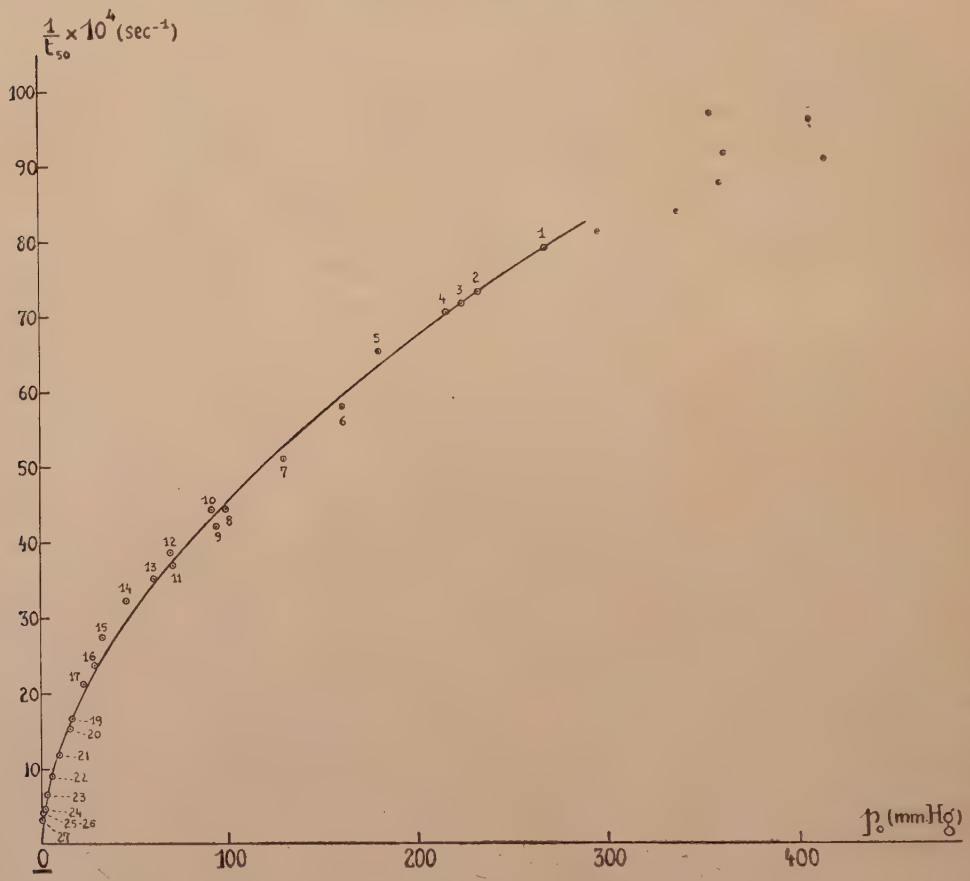


Fig. 24

Il y a lieu de rechercher si les points expérimentaux ne sont pas représentables par l'équation usuelle de la cinétique, c'est-à-dire par une équation de la forme : $1/t_{50} = K \cdot c_0^{n-1}$ qu'on déduit facilement de l'équation classique de Van't HOFF (*).

(*) De l'équation $-\frac{dc}{dt} = k.c^n$ on tire facilement l'expression :

$$t_{50} = \frac{1}{k.c_0^{n-1}} \frac{2^{n-1} - 1}{n - 1}$$

L'existence d'un ordre double pour la réaction n'altère pas le calcul.

En collaboration avec L. J. PAUWEN ([10]) nous avons résolu ce problème d'une façon rigoureuse (méthode des moindres carrés) pour les résultats de FLETCHER et HINSHELWOOD qu'il semble, à première vue, le plus justifié de représenter par une succession de segments de droite (série d'expériences à 560°C). Nous renvoyons pour le détail du calcul et des résultats à la publication qui a été faite ; nous donnons dans la figure 23 les segments de droite admis par FLETCHER et HINSHELWOOD, et dans la figure 24 la courbe régulière que nous considérons comme la plus justifiée (*).

L'équation classique fournit une bonne représentation des résultats observés ; les écarts entre les points expérimentaux et la courbe calculée sont dans les limites de la précision des mesures que nous estimons, d'après la variation constatée de l'ordre n dans la même série d'expériences, à 8 % en moyenne. Le calcul montre également que les écarts à la ligne brisée de FLETCHER et HINSHELWOOD sont du même ordre de grandeur que ceux qui correspondent à la courbe parabolique. Ainsi donc, le mode de représentation de FLETCHER et HINSHELWOOD, qui est à la fois arbitraire et plus compliqué que le mode de représentation usuel, n'offre malgré cela aucun avantage sur celui-ci.

2° *Du point de vue mathématique*, il n'est pas démontré que l'interprétation admise corresponde nécessairement à une allure brisée de la courbe $1/t_{50} = f(p_0)$.

La vitesse d'une réaction quasi-monomoléculaire simple d'un corps pur obéit à la relation :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_3 k_1 c^2}{k_3 + k_2 c} \tag{1}$$

où c est la concentration, k_1 la constante d'activation, k_2 la constante de désactivation et k_3 la constante de vitesse du processus de réaction monomoléculaire proprement dit ([3]). L'intégration de cette relation donne :

$$1/t_{50} = \frac{1}{\dfrac{k_2 \ln 2}{k_3 k_1} + \dfrac{1}{k_1 c_0}}$$

où c_0 représente la concentration initiale. La variation de cette fonction est très régulière et ne présente aucun changement brusque de la pente ; la fonction inverse (t_{50}) est la somme de deux fonctions régulières, l'une linéaire et l'autre hyperbolique. Pratiquement, il n'est donc justifié de schématiser la courbe $1/t_{50} = f(c_0)$ par la tangente à l'origine et l'asymptôte pour $c_0 = \infty$, que pour autant que la courbure de l'hyperbole est très accentuée, c'est-à-dire que pour autant

(*) FLETCHER et HINSHELWOOD admettent trois segments de droite entre $p_0 = 0$ et $p_0 = 270$ mm. Hg. Les équations de ces droites ne sont pas données. Nous les avons déterminées sur le graphique qui a été publié. L'échelle de ce graphique est cependant trop réduite pour que nous ayons pu déterminer l'équation du premier segment de droite correspondant aux très faibles pressions.

Dans la figure 23, les parties des droites admises par FLETCHER et HINSHELWOOD pour représenter leurs résultats, sont tracées en trait plein.

que le facteur $\frac{1}{k_1}$ est suffisamment petit par rapport à l'échelle adoptée dans la représentation graphique. Cette schématisation n'a donc rien de général. Nous donnons par exemple dans la figure 22 B la représentation graphique des courbes $1/t_{50} = f(p_0)$ de deux processus quasi-monomoléculaires aux constantes de vitesse desquels nous avons attribué des valeurs usuelles en cinétique chimique. Ni l'une, ni l'autre de ces courbes n'est partiellement assimilable à une droite ; il en est évidemment de même de leur somme.

Nous avons calculé exactement l'équation $1/t_{50} = f(c_0)$ d'une réaction due à la contribution de deux processus élémentaires.

Il est évident que si on a affaire à un grand nombre de processus élémentaires, on aura d'après les considérations de Fletcher et Hinshelwood, une courbe régulière et non polygonale. C'est pour un petit nombre de réactions élémentaires qu'on pourra le mieux distinguer les segments de droite s'ils existent. Le cas des deux processus est évidemment le plus favorable de ce point de vue ; il est également le plus facile, au point de vue du calcul, car celui-ci se complique rapidement avec le nombre des processus élémentaires. Nous poserons dans ce cas :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_3 k_1 c^2}{k_3 + k_2 c} + \frac{k_3' k_1' c^2}{k_3' + k_2' c} \tag{2}$$

les constantes $k_1 k_2 k_3$ se rapportant à un des processus et les constantes $k'_1 k'_2 k'_3$ à l'autre. L'intégration de cette expression permet de calculer la relation :

$$\frac{1}{t_{50}} = \frac{1}{\frac{B}{c_0} + D - A \ln \frac{2c_0 + \alpha}{c_0 + \alpha}}$$

dans cette expression les symboles A, α, B et D sont des constantes (*) toutes positives, contenant les différentes constantes cinétiques $k_1 k_2 k_3$ $k'_1 k'_2 k'_3$.

L'équation inverse de cette fonction, c'est-à-dire t_{50}, est égale à la somme de deux fonctions, l'une constante et l'autre hyperbolique, dont il faut soustraire la fonction transcendante $A\, ln\left(\frac{2c_0 + \alpha}{c_0 + \alpha}\right)$ qui varie régulièrement de O à $A\, ln\, 2$ quand c_0 varie de 0 à l'infini. Quelque soit l'échelle adoptée, il ne paraît pas possible de faire apparaître dans la courbe $1/t_{50} = f(c_0)$ trois segments de droite comme le voudrait la représentation de Fletcher et Hinshelwood. Tout au plus, et pour une échelle convenablement choisie, pourrait-on comme précédemment distinguer *deux* segments de droite, à savoir l'asymptôte pour $c_0 = \infty$ et la tangente à l'origine.

(*) Les valeurs de ces constantes sont les suivantes :

$$B = \frac{1}{k_1 + k_1'}; \quad D = \left(\frac{k_3 k_2' k_1 + k_3' k_2 k_1}{k_3' k_3 (k_1 + k_1')^2}\right) \ln 2$$

$$\alpha = 2 \cdot \frac{k_3 k_3' (k_1 + k_1')}{k_3 k_2' k_1 + k_3' k_2 k_1'} \quad \text{et} \quad A = \frac{k_3 k_2' k_1 + k_3' k_2 k_1}{k_3' k_3 (k_1 + k_1')^2} - \frac{k_2' k_2}{k_3 k_2' k_1 + k'_3 k_2 k'_1}$$

Il ne paraît donc nullement démontré que la somme de plusieurs réactions quasi-monomoléculaires indépendantes donne lieu à une courbe $1/t_{50} = f(p_0)$ à allure polygonale.

3° *Du point de vue physique* la variation de l'énergie d'activation avec la pression initiale, que FLETCHER et HINSHELWOOD considèrent comme la confirmation de leur hypothèse, n'est pas établie expérimentalement d'une façon suffisante. Les différences observées par ces auteurs sont de l'ordre de grandeur des erreurs probables. Nos mesures ne confirment pas ce fait ([11]).

4° La théorie de FLETCHER et HINSHELWOOD est *exclusivement* basée sur les valeurs expérimentales t_{50}. Dans la distinction que nous avons faite entre l'ordre n_0 applicable aux données initiales et l'ordre n en fonction du temps, on voit que t_{50} dépend essentiellement de la valeur de l'ordre n. Or, nous avons insisté sur le fait que, pour l'ensemble de nos résultats et pour les expériences de FLETCHER et HINSHELWOOD, cet ordre est très éloigné d'être constant et varie autour de 2 dans de larges limites. Il ne nous paraît donc pas rationnel de fonder l'interprétation théorique de la réaction sur une grandeur aussi mal définie que t_{50}, alors que d'un autre côté la théorie de FLETCHER et HINSHELWOOD ne tient pas compte de l'ordre $n_0 = 3/2$ qui se manifeste expérimentalement d'une façon très nette.

En ne considérant que les vitesses initiales qui, comme nous l'avons dit, semblent les grandeurs les mieux définies et les plus importantes de la cinétique étudiée, il est possible de montrer que la théorie des états activés indépendants est en désaccord avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et avec ceux de FLETCHER et HINSHELWOOD eux-mêmes.

Si on porte dans un graphique les valeurs $y = \frac{p_0^2}{v_0}$ en fonction de $\sqrt{p_0}$ pour une réaction quasi-monomoléculaire simple, on tracera une courbe dont l'équation est, d'après la relation (1) :

$$y = \frac{k_2}{k_3 k_1} (\sqrt{p_0})^2 + \frac{1}{k_1}$$

La figure 25 représente cette courbe pour une réaction quasi-monomoléculaire dont les constantes seraient : $k_1 = 4{,}10^{-4}$. $k_2 = 8{,}2.10^6$ et $k_3 = 5 \cdot 10^8$. Remarquons que le segment intercepté sur l'axe des ordonnées est égal à $\frac{1}{k_1}$. Une réaction complexe due à la contribution de plusieurs processus quasi-monomoléculaires indépendants donnerait une courbe de même allure. On le voit facilement dans le cas de deux processus élémentaires pour lequel l'équation de la courbe est, d'après la formule (2) :

$$y = \frac{a'(\sqrt{p_0})^4 + b'(p_0)^2 + d}{a(\sqrt{p_0})^2 + b}$$

où a', b', d, a et b sont des constantes. Le segment intercepté sur l'axe des y est égal dans ce cas à $\frac{d}{b}$ soit à $\frac{1}{k_1 + k_1'}$.

Considérons maintenant les valeurs expérimentales. En transposant nos résultats ([12]) dans ces coordonnées nouvelles, on obtient un faisceau de droites issues du point zéro, comme la formule proposée $v_0 = kp_0^{3/2}$ le faisait attendre et comme le montrent les figures 26 et 27. Ce résultat est inconciliable avec la théorie de FLETCHER et HINSHELWOOD. En effet, l'allure de la courbe $p_0^2/v_0 = f(\sqrt{p_0})$ déduite de la théorie est nettement différente d'une droite. En particulier, pour une réaction quasi-monomoléculaire ou pour un ensemble de réactions de ce type, la courbe $p_0^2/v_0 = f(\sqrt{p_0})$ intercepte sur l'axe des y un segment qui dépend uniquement des constantes d'activation, c'est-à-dire dont la longueur

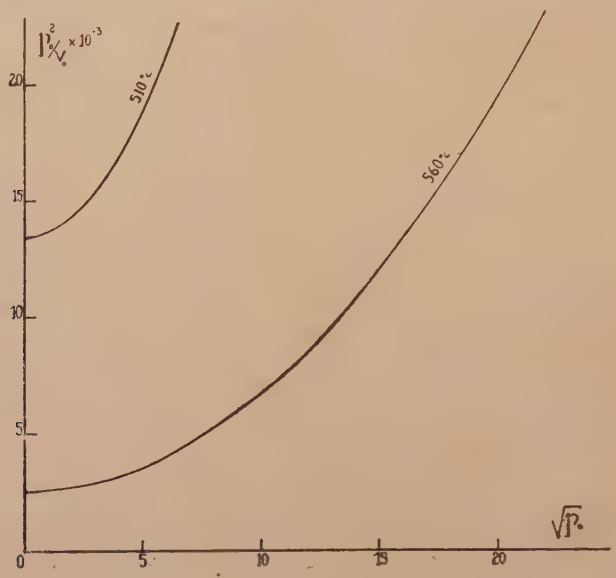


Fig. 25.

varie considérablement avec la température (fig. 25). Or toutes les courbes expérimentales, pour des températures variant de 477°C à 577°C, passent par le point zéro.

A cela on pourrait objecter que les droites des figures précédentes sont extrapolées pour les pressions basses. Mais la série des expériences à basses pressions de FLETCHER et HINSHELWOOD montre que cette extrapolation est valable (*). Comme le montre la figure 28, même pour les très faibles pressions, on n'observe pas un redressement de la courbe vers l'axe des ordonnées.

IV. *En résumé*, la théorie de FLETCHER et HINSHELWOOD repose sur une interprétation de grandeurs difficilement mesurables. Elle est en contradiction avec

(*) Nous savons d'ailleurs grâce aux expériences de Kassel que la loi cinétique reste la même quelle que soit la pression entre 1 et 1150 mm. ([12]).

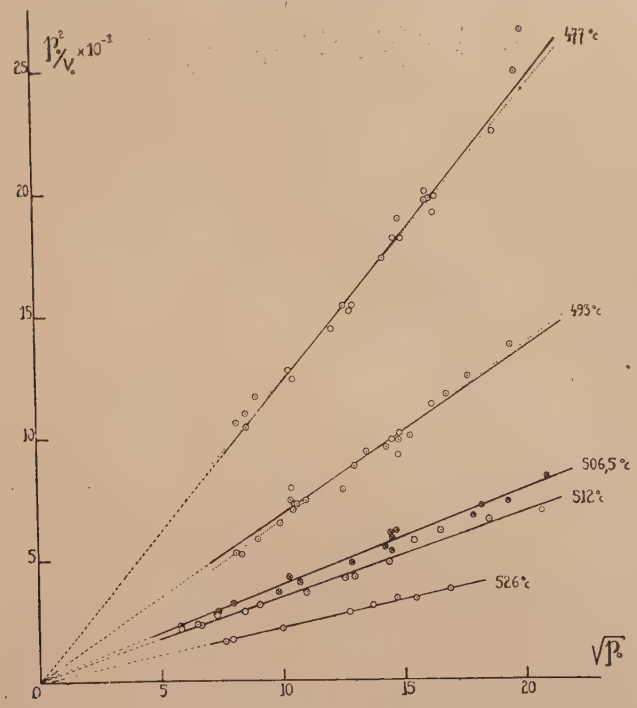

$P_0^2/V_0 \times 10^{-3}$
25
20
15
10
5
0
5
10
15
20
$\sqrt{P_0}$
477°c
493°c
506,5°c
512°c
526°c

Fig. 26.

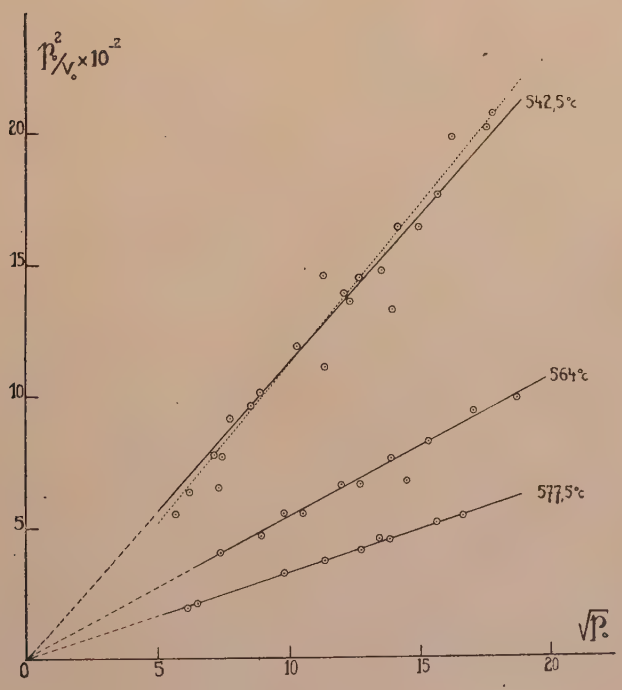

$P_0^2/V_0 \times 10^{-2}$
20
15
10
5
0
5
10
15
20
$\sqrt{P_0}$
542,5°c
564°c
577,5°c

Fig. 27.

d'autres grandeurs expérimentales, dont la détermination donne les résultats nets. Enfin, il n'a pas été démontré qu'elle soit satisfaisante du point de vue théorique.

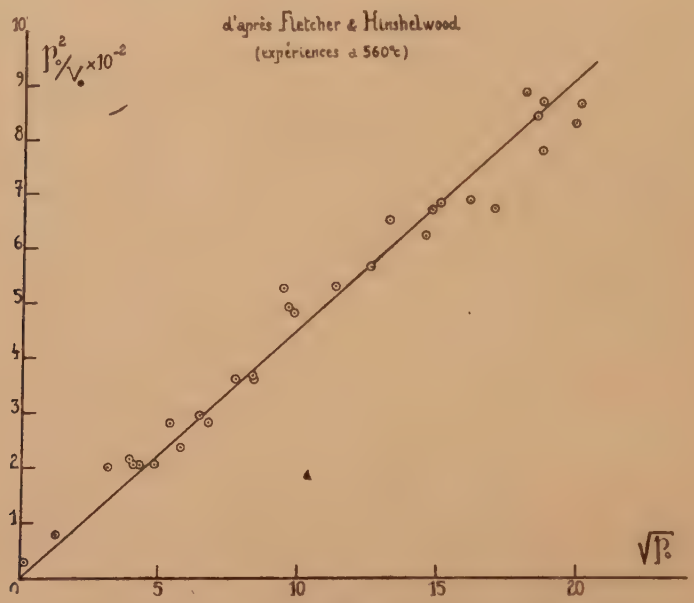


Fig. 28.

Il serait intéressant de discuter par de nouvelles expériences la légitimité des courbes polygonales pour les autres cas qui ont été proposés (voir p. 89). Il faut remarquer à ce sujet, que pour ces problèmes nouveaux, la seconde des objections que nous avons formulées subsiste.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir chap. IV, V et VI.

(2) Fletcher et Hindshelwood. — *Proc. Roy. Soc.* (141A), **1933**, p. 41.
Hinshelwood et Fletcher. — *Nature* (131), **1933**, p. 24.

(3) Voir M. Letort. — *Conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques.* Coll. actual. Scient. n° 509 Hermann. éd., **1937** p-30 ; voir également p. 101 du présent mémoire.

(4) Hunter. — *Proc. Roy. Soc.* (144A), **1934**, p. 386.

(5) Winkler, Fletcher et Hinshelwood. — *Proc. Roy. Soc.*, (146A), **1934**, p. 345.

(6) Verhoek et Hinshelwood. — *Proc. Roy. Soc.* (146A), **1934**, p. 334.

(7) Winkler et Hinshelwood. — *Proc. Roy. Soc.* (149A), **1935**, p. 340.

(8) Hinshelwood. — *Kineties of chemical change in gaseous systems.* Oxford Clarendon Press. 3e éd., **1933**, p. 215, *Annual. reports* (30), **1933**, p. 40 ; *ibid.* (31), **1934**, p. 49.

(9) Hinshelwood, Fletcher, Verhoek et Winkler. — *Proc. Roy. Soc.* (146A), **1934**, p. 327.

(10) Letort et Pauwen. — *Bull. Soc. Roy. Liége*, **1936**, p. 163.

(11) Voir chap. V, p. 56.

(12) Voir chap. IV.

CHAPITRE IX

DISCUSSION DU MÉCANISME DE LA RÉACTION (2e PARTIE) INTERPRÉTATION DE LA RÉACTION PAR UN SCHÉMA FAISANT INTERVENIR DES RADICAUX LIBRES

Il ne paraît pas possible d'interpréter la décomposition thermique de l'acétaldéhyde gazeuse par un mécanisme simple. Quand l'ordre de la réaction (nous parlons de l'ordre vrai) est 1, 2 ou 3, la discussion est permise : la réaction peut être simple ou complexe. Par exemple, la décomposition thermique de HI qui est d'ordre 2 se fait suivant un processus bimoléculaire, mais quoique d'ordre 1 on a des raisons de croire que la pyrolyse de l'acétone se fasse suivant un mécanisme complexe ([1]). Quand l'ordre de la réaction est fractionnaire et constant dans de larges limites de pressions initiales (de 0,2 à 1200 mm. Hg dans le cas de l'acétaldéhyde), le caractère complexe de la réaction est certain. La question se pose donc de proposer un schéma cinétique vraisemblable pour la décomposition étudiée.

Les mécanismes « par radicaux », dont F. O. Rice a été le promoteur, donnent une explication simple et cohérente des lois formelles que nous avons établies. On a d'ailleurs pu montrer par des méthodes indépendantes, que la vapeur d'acétaldéhyde soumise à la chaleur contient des radicaux libres, et que ceux-ci jouent un rôle essentiel dans le développement de la réaction.

II. Preuves expérimentales de l'existence de radicaux libres dans la décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde. —

a) Cette preuve a été faite pour la première fois à l'école de F. O. Rice ([3]), où on a soumis toute une série de vapeurs organiques à l'essai de Paneth ([4]) (méthode des miroirs de Plomb).

Nous avons répété et confirmé qualitativement les expériences de F. O. Rice et de ses collaborateurs, pour l'acétaldéhyde gazeuse.

Un tube de quartz fondu transparent, de 20 cm. de longueur et de 0,8 cm. de diamètre intérieur, est relié aux extrémités par l'intermédiaire de joints rôdés à un appareil entièrement en verre comprenant d'un côté un piège à

(*) Il ne faut pas oublier ([2]) que les réactions quasi-monomoléculaires, au-dessous d'une certaine limite de pression, sont par rapport aux pressions initiales d'un ordre fractionnaire compris entre 1 et 2, mais variable avec la pression initiale.

— 180°C, une pompe à diffusion et une pompe à huile à grand débit, et de l'autre côté une dérivation fermée par un robinet faisant communiquer le tube de quartz soit avec une réserve d'acétaldéhyde liquide, soit avec une réserve de plomb-tétraéthyle. Un petit four de 1,5 cm. de longueur permettant d'atteindre 1000°C entoure le tube de quartz et peut se déplacer sur toute longueur de celui-ci. Une jauge de Mac Leod permet de mesurer la pression dans l'appareil. Un courant d'hydrogène débarrassé d'oxygène (par passage à 450°C sur l'amiante palladiée) et desséché, peut traverser les réserves de liquides pour se saturer soit de Plomb-tétraéthyle, soit d'acétaldéhyde (celle-ci étant maintenue entre — 80°C et — 110°C). La pression d'hydrogène, réglable par un pointeau, est de l'ordre de 1 à 2 mm. Hg.

Avant l'expérience l'appareil est évacué à 10^{-5} mm. Hg et lavé à l'hydrogène. Il faut, en effet, éliminer complètement l'air car il suffit de très faibles quantités d'oxygène pour oxyder superficiellement les miroirs de Plomb, et empêcher ultérieurement leur dissolution.

Le miroir de Plomb est réalisé en faisant passer un courant d'hydrogène saturé de Plomb-tétraéthyle dans le four chauffé vers 800°C. Le métal se dépose à la sortie du four, en forme d'anneau sur la surface interne du tube de quartz.

On interrompt alors la vaporisation du composé organométallique tout en maintenant le courant d'hydrogène dans le tube. On porte le four chauffé à 1000°C en amont de quelques centimètres du miroir déposé. On fait passer le courant d'hydrogène saturé d'acétaldéhyde, ou simplement (et cette méthode paraît préférable) un courant d'acétaldéhyde sous très faible pression (0,05 à 0,2 mm. Hg).

Nous avons observé très nettement et à plusieurs reprises, la dissolution de l'anneau de Plomb par le courant d'acétaldéhyde. La distance maxima séparant le four et le miroir étalon pour laquelle la dissolution a été observée, était de 8 cm.

Etant donné les expériences de Paneth (*), il semble bien qu'il n'y ait qu'une explication possible de ce phénomène : l'acétaldéhyde, sous l'effet thermique, libère des radicaux CH_3 qui dissolvent le Plomb à l'état de Plomb-tétraméthyle. D'ailleurs pour l'acétone, le propane et le butane, en substituant un dépôt de mercure au miroir de plomb, le diméthyl ou diéthylmercure, formés sous l'action des radicaux et condensés dans une solution alcoolique de $Hg\,Br_2$, ont été recueillis et analysés sous forme des composés bien définis : $CH_3Hg\,Br$ et $C_2H_5Hg\,Br$ [3].

Le temps nécessaire pour dissoudre un miroir étalon placé à une distance variable du four, fournit une mesure relative de la concentration du radical CH_3 aux différents endroits du tube où se fait la réaction. Il est ainsi possible de

---

(*) Dans les expériences de Paneth et de ses collaborateurs [4], le premier miroir était formé comme ici avec le tétraéthyl-plomb. Ce miroir était dissout en portant le four de quelques cms. en amont du miroir déposé et en faisant passer à nouveau de l'hydrogène saturé de tétraéthyl-plomb. En employant des miroirs de As, Sb ou Bi, Paneth [5] a recueilli et analysé toute une série de nouveaux composés organométalliques tels que $As\,(CH_3)_3$ etc...

connaître approximativement, par extrapolation, la concentration du radical au moment de la décomposition, c'est-à-dire à la sortie du four. En déterminant cette concentration pour différentes températures, F. O. RICE et JOHNSTON [6] ont proposé la valeur $E_1 = 70 \pm 3$ K cal. pour l'énergie d'activation du processus primaire de la réaction. La méthode employée est délicate ; les causes d'erreurs graves qui peuvent intervenir ont été discutées par les auteurs.

La méthode des miroirs de Plomb a été employée également par LEERMAKERS [7], qui a montré ainsi l'existence du radical méthyle dans la décomposition photochimique de l'acétaldéhyde. Cette réaction se ferait par chaînes au delà de 80°C ; vers 300°C le rendement quantique est de 300.

b) Non seulement l'acétaldéhyde gazeuse soumise à la chaleur contient des radicaux CH_3, mais ceux-ci jouent un rôle essentiel dans la propagation de la réaction. ALLEN et SICKMANN [8] l'ont montré en étudiant vers 300°C la vitesse de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde en présence de 1 à 10 % d'azométhane. A cette température l'acétaldéhyde pure ne se décompose pas ; l'azométhane se décompose facilement en donnant très vraisemblablement naissance à des radicaux CH_3 (LEERMAKERS [9]). On observe qu'à 300°C l'azométhane entraîne la décomposition totale de l'acétaldéhyde. Il paraît donc logique de croire que cette induction est due aux radicaux CH_3 libérés initialement par l'azométhane, et par la molécule CH_3CHO elle-même pendant le développement de la réaction. Du point de vue cinétique, ce phénomène confirme les schémas par « radicaux libres » dont nous parlerons bientôt. Dans ces conditions ceux-ci prévoient l'ordre 1 en fonction de la concentration initiale d'acétaldéhyde (voir p. 112) ; en reprenant les vitesses initiales des quatre séries d'expériences qui ont été publiées (entre 270 et 329°C), on détermine pour cet ordre les valeurs 1,1 — 1,05 — 1,00 et 0,95. L'énergie d'activation de la décomposition en présence d'azométhane est égale à $39,5 \pm 1,5$ K. cal.

c) PATAT et SACCHSE [10] ont entrepris la mesure quantitative de la concentration d'hydrogène atomique (d'où on peut déduire la concentration du radical CH_3) au cours de la réaction. Cette détermination est basée sur l'étude, par la méthode de GEIB et HARTECK [11], de la vitesse de conversion du parahydrogène et orthohydrogène qui peut être suivie par mesure de la conductibilité thermique du mélange.

Comme A. FARKAS, puis GEIB et HARTECK l'ont montré, cette conversion est due à la faible quantité d'atomes H fournis par l'équilibre thermique bien connu [12] $H_2 \rightleftarrows 2H$. La transformation du parahydrogène se fait suivant le processus H_2 para $+ H \rightleftarrows H_2$ ortho $+ H$; en connaissant la durée nécessaire à l'établissement de cet équilibre, on peut calculer la concentration d'hydrogène atomique pour une température déterminée.

Les expériences de PATAT et SACCHSE consistent donc à mesurer la durée de l'établissement de l'équilibre, en absence et en présence de quantités variables d'acétaldéhyde. Qualitativement, les résultats sont nets ; à 550°C pour les cinq expériences qui ont été faites, l'acétaldéhyde (0,03 à 33 % en volume du mélange $CH_3CHO + H_2$) accélère manifestement la vitesse de conversion. L'acétaldéhyde à 550°C apporte donc, sur la quantité d'hydrogène atomique

de l'équilibre thermique, un supplément important d'atomes H ou de radicaux CH_3 ; du fait de la réaction $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$, la présence des radicaux méthyle se traduit en effet par une augmentation de la concentration d'hydrogène atomique. Cette méthode confirme les expériences par les miroirs de Plomb. Elle présente d'ailleurs sur celles-ci un sérieux avantage. La méthode de PATAT et SACCHSE est employée à des températures où la cinétique de la réaction est mesurable et bien connue. On peut donc se défendre ici de la critique qu'on fait à la méthode de PANETH, de n'être applicable qu'à des températures (supérieures à 800°C) pour lesquelles il n'est pas prouvé que le processus réactionnel soit le même qu'aux températures où la vitesse de la réaction est mesurable. Nous reviendrons bientôt (voir p. 111) sur la discussion quantitative des résultats de PATAT et SACCHSE.

III. Le schéma de F. O. Rice et Herzfeld. — Reprenant d'une façon précise des idées développées antérieurement par l'un d'eux ([13]), F. O. RICE et HERZFELD ([1]) ont été les premiers a proposer en 1934 un mécanisme faisant essentiellement intervenir des radicaux libres pour la décomposition thermique de l'éthane (réaction directe et réaction inverse), de l'acétone, du diméthyléther et de l'acétaldéhyde.

Dans le cas de l'acétaldéhyde, le mécanisme de la décomposition serait le suivant :

		Constante de vitesse	Energie d'activation (en K cal.) du processus
	1. $CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$	k_1	$E_1 = 70$
	2. $HCO \rightarrow H + CO$	k_2	
	3. $H + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H_2$.	k_3	
chaîne	4. $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$	k_4	$E_4 = 10$
chaîne	5. $CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + CH_4$	k_5	$E_5 = 15$
	6. $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	k_6	$E_6 = 8$
	7. $CH_3 + CH_3CO \rightarrow CH_3COCH_3$	k_7	$E_7 = 8$

Les processus 4 et 5 formant une « chaîne », ce mécanisme explique la nature des produits finaux de la réaction (mélange équimoléculaire de CO et de CH_4). Il permet de retrouver par le calcul l'ordre 3/2 de la réaction.

Nous développerons assez longuement ce calcul et différents points qui s'y rattachent, afin de mettre en évidence et de discuter sur un exemple les hypothèses qui sont faites.

Les énergies d'activation (E_1, E_4 etc...) sont posées sans commentaire. La valeur E_1 dérive vraisemblablement du travail de F. O. RICE et JOHNSTON ([6]) dont nous avons parlé précédemment. L'ordre de grandeur tout au moins des autres énergies d'activation paraît justifié. Contrairement à l'idée première, après les travaux de Polanyi et de ses collaborateurs [réaction de la vapeur de sodium sur les halogénures d'alkyles ([14])] et après les résultats théoriques de LONDON et de EYRING et POLANYI ([15]), on est d'accord à l'heure actuelle pour reconnaître que, même les réactions comportant des atomes ou radicaux libres,

nécessitent une petite énergie d'activation comprise entre 0 et 25 K cal. et généralement entre 5 et 15 K cal. Pour les processus du schéma de RICE et HERZFELD, c'est d'ailleurs tout ce que nous savons. Nous verrons bientôt ce qui a vraisemblablement amené les auteurs à choisir des valeurs précises des différentes grandeurs E_4, E_5, E_6 et E_7 (voir p. 104).

En admettant comme unité de concentration une mole dans 22,4 litres aux conditions normales (0°C et 760 mm. Hg) et la seconde comme unité du temps, RICE et HERZFELD posent pour toutes les constantes de vitesses bi-moléculaires la valeur : $k_{II} = 10^9\, e^{-E/RT}$, et pour toutes les constantes monomoléculaires la valeur : $k_I = 10^{14}\, e^{-E/RT}$. Ces chiffres sont évidemment des valeurs moyennes approximatives (*).

(*) Voir M. LETORT. *Conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques* (Collection des actualités Scientifiques. Hermann éditeur).

Pour la réaction bimoléculaire de deux corps, la théorie élémentaire donne :

$$k_{II} = 4\left(\frac{2\pi RT(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}\right)\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 e^{-E/RT}$$

ou M_1 et M_2 sont les poids moléculaires des deux molécules de diamètre σ_1 et σ_2 ; R est la constante des gaz et T la température absolue. Il est facile de voir que dans cette formule le terme exponentiel est de loin prépondérant. La température variant de 273 à 1100° K, les poids moléculaires de 20 à 200 et les diamètres de 2 à 6 unités Angstrom, ces termes sont d'une influence secondaire sur la valeur de la constante de vitesse. L'approximation adoptée par Rice et Herzfeld n'en est pas moins sommaire. Elle admet en plus que les processus bimoléculaires obéissent à la théorie élémentaire de ces processus, ce qui n'est certainement que très approximativement exact.

D'après la théorie de Lindemann, la réaction monomoléculaire serait due au mécanisme suivant :

1) $2\,A \rightarrow A^* + A$ (activation par chocs : constante de vitesse k')
2) $A^* + A \rightarrow 2A$ (désactivation par chocs : constante de vitesse k'').
3) $A^* \rightarrow \cdots$ (réaction : constante de vitesse χ).

La molécule A est portée à un état activé (A^*) par les collisions suffisamment violentes, dont le calcul du processus bimoléculaire permet d'exprimer le nombre. Il faut un certain temps, d'ailleurs extrêmement court, pour que la molécule activée réagisse suivant le processus (3). Ce « délai à la réaction » étant supérieur à la durée moyenne entre deux chocs, il se trouve que la quasi-totalité des molécules activées reviennent à l'état normal suivant le processus (2).

Statistiquement, il échappe cependant un petit nombre de molécules qui réagissent. C'est pour marquer ce caractère complexe du processus monomoléculaire, que HINSHELWOOD a proposé de l'appeler « quasi monomoléculaire ». En supposant que la vitesse d'activation est très sensiblement égale à la somme des vitesses de désactivation et de réaction, on peut écrire :

$$k'(A)^2 = k''(A)(A^*) + \chi(A^*).$$

On en déduit facilement pour la vitesse de réaction :

$$-\frac{d(A)}{dt} = \chi(A^*) = \frac{1 + k''/\gamma \cdot (A)}{k'(A)^2}$$

Le terme $k''/\chi \cdot (A)$ étant de beaucoup supérieur à l'unité on obtient en définitive :

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{\chi k'}{k''} \cdot (A).$$

Chacune des constantes affectées aux processus bimoléculaires est en première approximation de la forme : $a \cdot e^{-E/RT}$, le facteur a réunissant les différents termes pratiquement cons-

Pour simplifier l'écriture, désignons les différentes concentrations par :

$$(CH_3CHO) = x_1, \quad (CH_3) = x_2, \quad (HCO) = x_3, \quad (H) = x_4 \quad \text{et} \quad (CH_3CO) = x_5.$$

Le schéma de réaction fournit les cinq équations différentielles suivantes :

$$\text{(I)} \qquad -\frac{d(CH_3CHO)}{dt} = k_1x_1 + k_3x_1x_4 + k_5x_1x_2$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{d(HCO)}{dt} = k_1x_1 - k_2x_3$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{d(H)}{dt} = k_2x_3 - k_3x_1x_4$$

$$\text{(IV)} \qquad \frac{d(CH_3)}{dt} = k_1x_1 + k_4x_5 - k_5x_2x_1 - 2k_6x_2^2 - k_7x_2x_5.$$

$$\text{(V)} \qquad \frac{d(CH_3CO)}{dt} = k_3x_1x_4 - k_4x_5 + k_5x_2x_1 - k_7x_2x_5.$$

Pour calculer les concentrations x_4 et x_2 qui figurent dans l'expression de la vitesse de la réaction (équation I) on suppose, comme Bodenstein ([16]) a montré qu'il était justifié de la faire (hypothèse de l'état stationnaire), que la variation de concentration des produits intermédiaires est négligeable devant celle du produit initial. On pose donc que chacune des équations II, III, IV et V est égale à zéro. On peut alors faire le calcul de la façon suivante (*).

---

tants qui interviennent dans la formule. Le facteur énergétique $(e^{-E/RT})$ n'existant pas pour le processus de désactivation, la constante de vitesse globale du processus quasi-monomoléculaire est de la forme : $k_1 = \chi \cdot e^{-E/RT}$. La constante χ est l'inverse de la durée de vie moyenne de la molécule activée. Rice et Herzfeld supposent que cette durée de vie est la même quelque soit la nature du produit qui réagit et qu'elle est égale à 10^{-14} seconde. Cette valeur paraît être une limite inférieure.

(*) Nous avons développé le calcul d'une façon différente de celle de Rice et Herzfeld, qui ne paraît pas satisfaisante. D'après les indications qu'ils donnent, ces auteurs procédèrent de de la façon suivante :

En supposant $k_6x_2^2 \ll k_4x_5$, on peut simplifier l'équation (D) d'où on tire :

$$x_5 = \frac{k_5}{k_4}x_1x_2.$$

D'autre part la somme des équations IV et V donne :

$$\text{(S)} \quad k_6x_2^2 + k_7x_2x_5 - k_1x_1 = 0.$$

En portant dans cette équation la valeur de x_5, on obtient :

$$(k_4k_6 + k_5k_7x_1)x_2^2 = k_1k_4x_1.$$

En supposant qu'on ait $k_5k_7 \ll k_4k_6$, on déduit immédiatement :

$$x_2 = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}x_1}.$$

Il n'est pas du tout évident que la première condition $(k_6x_2^2 \ll k_4x_5)$ soit « largement remplie ». En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques, pour 800°K par exemple, la

Des équations II et III on tire immédiatement :

$$x_3 = \frac{k_1}{k_2} x_1 \qquad \text{et} \qquad x_4 = \frac{k_1}{k_3}.$$

En faisant la différence des équations (IV) et (V) on obtient la nouvelle équation :

$$\text{(D)} \qquad k_6 x_2^2 + k_5 x_1 x_2 - k_4 x_5 = 0.$$

En portant dans l'équation D la valeur de x_5 qu'on déduit immédiatement de l'équation V, on a :

$$\text{(V.D.)} \qquad k_6 x_2^2 + k_5 x_2 x_1 - k_4 x_1 \left\{ \frac{k_1 + k_5 x_2}{k_4 + k_7 x_2} \right\} = 0.$$

Les énergies d'activation E_7 et E_4 sont du même ordre de grandeur ; k_4 (constante monomoléculaire) est donc plus grand que k_7 (constante bimoléculaire), et à fortiori considérablement plus grand que le produit $k_7 x_2$ puisque x_2 (concentration du radical méthyle) est nécessairement très petit. On peut donc négliger le produit $k_7\, x_2$ devant k_7. L'équation (V.D.) donne alors :

$$x_2 = \sqrt{\frac{k_1}{k_6} x_1}.$$

L'équation de la vitesse de réaction (équation I) peut donc s'écrire :

$$\frac{-d(CH_3CHO)}{dt} = 2k_1 x_1 + k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}\, x_1^{\,3/2}.$$

En remplaçant les différentes constantes par leurs valeurs numériques (calculées par les formules simples que nous avons vues précédemment), il est clair que le premier terme est absolument négligeable devant le second.

---

condition peut s'écrire : $x_2 = 10^2\sqrt{x_5}$. Il n'est pas permis de faire des hypothèses relativement aussi précises, dans un domaine où on ignore en définitive à peu près tout.

D'ailleurs en usant de cette hypothèse, on peut mener le calcul de façon à obtenir l'ordre 1 pour la réaction. Considérons les équations (V) et (D). Le terme $k_3 x_1 x_4$ étant égal à $k_1 x_1$, l'équation V donne :

$$x_5 = x_1 \left(\frac{k_1 + k_5 x_2}{k_4 + k_7 x_2} \right)$$

En posant $k_6 x_2^2 \ll k_4 x_5$, l'équation D donne :

$$k_5 x_1 x_2 = k_4 x_5.$$

Il suffit de remplacer x_5 par sa valeur dans cette expression pour calculer x_2, et trouver en définitive :

$$\frac{-d(CH_3CHO)}{dt} = \sqrt{\frac{k_4 k_1 k_5}{k_7}}\,(CH_3CHO)$$

Les hypothèses de Rice et Herzfeld permettent donc d'obtenir à volonté l'ordre 3/2 ou l'ordre 1 pour la réaction, suivant la manière donc on conduit le calcul.

En définitive on obtient :

$$\frac{-d(CH_3CHO)}{dt} = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} (CH_3CHO)^{3/2}.$$

Rice et Herzfeld considèrent comme une confirmation du schéma proposé, le fait que la valeur calculée de l'énergie d'activation E coïncide exactement avec la valeur mesurée. L'équation finale donne pour la constante de vitesse de la réaction : $k_5\sqrt{k_1/k_6}$. En remplaçant les constantes partielles par leurs valeurs, on déduit immédiatement : $E = 1/2\ (E_1 - E_6) + E_5$. En remplaçant E_1, E_5 et E_6 par les valeurs proposées (voir p. 100) on calcule $E_1 = 45{,}5$ K cal. Nous avons mesuré E = 46 K cal. En réalité, l'exactitude de cette confirmation est fallacieuse. Les valeurs E_5 et E_6 ont précisément été choisies pour permettre de retrouver la valeur mesurée de E. Seule l'énergie d'activation E_1 a fait l'objet d'une recherche expérimentale. L'argument se réduit donc à dire que l'énergie d'activation mesurée de la réaction, correspond à des valeurs *vraisemblables* des énergies d'activation des processus élémentaires proposés.

IV. Les schémas « par radicaux libres ». — Doit-on admettre nécessairement la succession des réactions élémentaires proposées par Rice et Herzfeld pour retrouver l'ordre 3/2, la nature des produits finaux et accessoirement l'énergie d'activation de la réaction considérée ?

L'examen attentif de cette question montre qu'on peut imaginer de *nombreux mécanismes* satisfaisant aux conditions imposées.

En voici quelques exemples.

Leermakers ([7]) a proposé le mécanisme suivant.

1. $CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$
2. $HCO + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + HCO$ (chaîne)
3. $CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO$ } (chaîne)
4. $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ } (chaîne)
5. $CH_3 + HCO \rightarrow CH_4 + CO$

Ce mécanisme ne fait pas intervenir l'hydrogène atomique dans la réaction ; il admet deux chaînes et il prévoit exclusivement comme produit de la réaction du méthane et de l'oxyde de carbone. Il est d'ailleurs possible de simplifier ce mécanisme sans altérer le résultat final, en supposant que les réactions 3 et 4 se fassent dans une seule réaction ($CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CH_3$). On suppose ainsi l'existence de deux espèces seulement de radicaux (CH_3 et HCO).

On peut également construire un schéma qui n'admette qu'un seul porteur de chaînes et qui fasse prévoir la formation de diacétyle, dont l'existence dans les produits de la réaction est considérée comme vraisemblable par Barak et Style ([17]). On aurait la succession des réactions élémentaires suivantes :

1. $CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H$
2. $H + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H_2$
3. $CH_3CO + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CH_3CO$
4. $2\ CH_3CO \rightarrow CH_3CO - COCH_3$

Chacun des mécanismes précédents vérifie les critères dont nous disposons actuellement. Le détail des processus élémentaires a été choisi intuitivement, en respectant des conditions stœchiométriques très simples.

Dans l'état actuel de nos connaissances, *la question n'est donc pas d'élaborer un mécanisme définitif mais de rechercher les principes indispensables auxquels doit obéir un schéma cinétique pour permettre de retrouver le calcul l'ordre 3/2 de la réaction.* Ce critère est le plus important ; il sera facile dans les limites qu'il impose d'expliquer la nature des produits finaux et l'énergie d'activation de la réaction.

C'est ce problème très général que nous allons chercher à résoudre maintenant.

V. Principes généraux permettant d'expliquer l'ordre 3/2. — Pour faire apparaître l'ordre 3/2 dans l'équation finale de la réaction, il faut prévoir (*) :

1° Que la réaction principale se fasse par interaction d'un radical et de la molécule initiale. On introduit ainsi dans l'équation finale la concentration (CH_3CHO) à la première puissance.

2° Que les radicaux qui déterminent la réaction précédente soient régénérés par celle-ci (possibilité de chaînes), et qu'ils disparaissent en se combinant deux à deux pour former une molécule saturée stable. On fait apparaître ainsi dans l'équation cinétique de la réaction, la puissance 1/2 de la concentration de l'acétadéhyde qui se trouvera multipliée par le facteur (CH_3CHO). On retrouve donc au total l'ordre 3/2 que nous cherchons à expliquer.

Ces deux points nécessitent d'admettre une réaction de formation de radicaux libres à partir de la molécule initiale.

D'une manière très générale, on doit donc concevoir le mécanisme suivant, dans lequel A représente la molécule CH_3CHO et X un centre actif sur la nature duquel nous ne préjugeons d'ailleurs pas.

(I) $A \rightarrow X + \cdots$ (constante k')

(II) $X + A \rightarrow X + CO + CH_4$ (constante k'')

(III) $X + X \rightarrow$ produit saturé stable (constante k''')

(*) Il y a deux moyens de rendre compte d'une réaction complexe. On attribuera le rôle essentiel dans la réaction, soit aux molécules activées, soit à des produits intermédiaires instables : ces deux interprétations correspondent aux notions de « chaîne énergétique » et de « chaîne matérielle » [2]. Abstraction faite des expériences montrant l'existence des radicaux libres, pour expliquer l'ordre 3/2 dans l'interprétation par molécules activées, on est amené au schéma suivant :

1) $2A \rightarrow A^* + A$
2) $A^* + A \rightarrow 2A$
3) $A^* \rightarrow B^* + B$
4) $B^* + A \rightarrow 2B + B^*$
5) $2B^* \rightarrow 2B$

A et A* représentent les formes normale et activée de la molécule CH_3CHO ; B et B* les formes normale et activée des produits finaux. A la combinaison de deux radicaux dans le mécanisme par radicaux libres, correspond dans ce schéma le processus (5). Audubert [29] a été amené à admettre que ce processus pouvait avoir lieu (choc de quatrième espèce).

En faisant le calcul conformément à la méthode que nous avons précédemment employée, nous aurons :

$$\text{vitesse observée} = -\frac{d(A)}{dt} = k'(A) + k''\sqrt{k'/k'''}\cdot(A)^{3/2}$$

Comme nous l'avons vu pour le schéma de RICE et HERZFELD, la faible valeur des énergies d'activation des processus II et III permet de négliger le terme k' (A) devant le second terme de l'équation.

Le schéma précédent contient sous la forme la plus simple les conditions indispensables au calcul de l'ordre 3/2 de la réaction. Nous allons maintenant examiner chacune des réactions I, II et III, afin de rechercher s'il est possible dès à présent de donner quelques précisions sur les processus élémentaires.

VI. L'acte primaire de la réaction. — Puisque le terme k' (A) disparaît de l'équation finale qui précède, il n'est pas nécessaire pour obtenir le résultat trouvé de supposer que la réaction primaire ne mette en jeu qu'une seule molécule. On pourrait tout aussi bien supposer un processus initial bimoléculaire. Cependant, le processus bimoléculaire apparaît actuellement comme le cas limite d'un processus monomoléculaire, ou plus précisément d'un processus « quasimonomoléculaire» suivant la terminologie d'HINSHELWOOD ([2]). En toute généralité, il paraît donc préférable de supposer un processus initial monomoléculaire.

Quels sont les produits de l'acte primaire de la réaction ?

Le plus simple est d'admettre qu'il y ait rupture d'une seule liaison. RICE et HERZFELD supposent la rupture de la liaison C—C, conformément à l'opinion très répandue que la liaison C—H est plus robuste que la liaison C—C. Dans la table des énergies de liaison, GRIMM et WOLFF ([18]) en 1933 donnent E_{C-C} = 71 K cal. et E_{C-H} = 93 K cal. Mais la question des énergies des liaisons a évolué rapidement depuis 1933. Actuellement, bien qu'on ne connaisse pas exactement les valeurs E_{C-C} et E_{C-H}, il faut admettre que ces énergies ont des valeurs très voisines et approximativement égales à 105 K cal (*). Pour l'acte primaire de la réaction, il y a donc lieu de retenir deux possibilités :

$$CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$$

$$CH_3CHO \rightarrow H + CH_3CO$$

(*) On calcule actuellement l'énergie E_{C-H} de la liaison C-H par le cycle suivant :

C (diam.) + $2H^2$ = CH_4 + 17,6 K cal (val. thermochimique ; Berthelot–Thomsen)

CH_4 = C(^{5}S) gaz + ΔE_{C-H} (valeur à calculer).

C(^{5}S) gaz = C(^{3}P) gaz + 96,5 K cal. (passage de l'atome C de l'état tétravalent à l'état divalent : Edlen 1933-Bacher et Goudsmit 1934)

C(^{3}P) gaz. = C (diam.) + L (énergie de sublimation du diamant).

Un calcul analogue appliqué au processus idéal C_2H_6 = 2 C gaz + 6H, donne l'énergie de liaison C-C. La difficulté actuelle est qu'on ne connaît pas la chaleur de sublimation du diamant ; les valeurs expérimentales qui ont été proposées depuis une vingtaine d'années sont très divergentes (de 120 à 220 K cal.). P. GOLFINGER, W. LASAREFF et ROSEN ([19]) ont cherché à résoudre la question en

Ni l'une ni l'autre n'est satisfaisante. Chacun de ces processus consomme une énergie nettement supérieure à l'énergie d'activation ($E_1 = 70 \pm 3$ K cal.) mesurée par F. O. Rice et Johnston (voir p. 99). Ce désaccord paraît irréductible.

Pour expliquer ces 70 K cal, il faut admettre le processus :

$$CH_3CHO \rightarrow CH_3 + H + CO \text{ (normal)}$$

La rupture simultanée de deux liaisons correspond à une consommation d'énergie d'environ 210 Kcal. D'autre part, comme V. Henri ([20]) l'a montré récemment à partir de considérations spectroscopiques, et comme le confirment les calculs thermochimiques que nous avons faits en collaboration avec P. Goldfinger et W. Lazareff ([21]), le groupement carbonyle se trouve dans la plupart des composés carbonylés (et en particulier dans la molécule CH_3 CHO) à un état très voisin du premier état électronique d'activation (état a^3 II) de la molécule d'oxyde de carbone. Il est donc raisonnable de croire que le passage de CO, de l'état de groupement carbonyle à l'état d'oxyde de carbone normal, libère la même quantité d'énergie que le passage de l'oxyde de carbone activé (état a^3 II) à l'état normal ; cette énergie est bien connue, elle est égale à 140 K cal. Au total, le processus primaire précédent demanderait une quantité d'énergie de 210 — 140 = 70 K cal. Nous retrouvons ainsi la valeur (ou du moins l'ordre de grandeur de la valeur) mesurée par F. O. Rice et Johnston.

Il semble donc que ces considérations énergétiques permettent de choisir sans ambiguïté parmi les trois processus primaires qui s'offrent à nous. Nous considérons que le premier acte de la réaction correspond à la *rupture simultanée de deux liaisons*, avec formation d'une molécule normale de CO, du radical CH_3 et d'un atome d'hydrogène.

Faisons remarquer enfin que l'énergie qu'on peut attendre du passage de CO de l'état de groupement carbonyle à l'état d'oxyde de carbone normal, fournit une explication vraisemblable des réactions 2 et 4 du schéma de Rice et Herzfeld, auxquelles ces auteurs attribuent une faible énergie d'activation malgré la dépense considérable d'énergie (rupture d'une liaison C — C ou C — H) qu'elles entraînent. D'une manière générale, cette façon de voir rend vraisemblables les petites énergies d'activation des processus tels que :

$$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CH_3$$

---

discutant théoriquement les limites de convergence ou de prédissociation du spectre de l'oxyde de carbone. Le problème n'est pas résolu, mais il ne faut retenir que trois possibilités entraînant les trois groupes de valeurs suivantes pour E_{C-C} et E_{C-H} (en K cal).

L	167	124	106
E_{C-C}	127,5	106,5	98
E_{C-H}	122	110	106

les valeurs les plus probables sont celles de deux derniers groupes (Communication particulière des auteurs).

VII. Réactions des centres actifs avec la molécule CH_3CHO. — La concentration des centres actifs étant extrêmement faible, la quasi-totalité des chocs subis par H ou CH_3 se feront avec des molécules d'acétaldéhyde. Il faudra également envisager les collisions avec les produits finaux, dès que ceux-ci seront en quantité notable. Nous examinerons cette question ultérieurement (voir p. 113). Pour l'instant nous nous intéressons uniquement à l'ordre 3/2 en fonction des vitesses initiales, c'est-à-dire aux phénomènes accompagnant le début de la réaction.

Avec la molécule CH_3CHO, on peut prévoir les réactions suivantes :

$$2a)\ CH_3 + CH_3CHO \rightarrow C_2H_6 + CO + H$$
$$2a')\ CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CH_3$$
$$2b)\ H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CO + CH_3$$
$$2b')\ H + CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4 + H$$

Il est possible, comme Rice et Herzfeld le supposent, que chacun des processus se fasse en deux temps. On peut supposer par exemple, que la collision de CH_3 et de CH_3CHO donne naissance à CH_4 et au radical CH_3CO ; ce radical se décomposerait ultérieurement en $CH_3 + CO$. Il n'y a cependant aucune nécessité et aucun avantage à admettre ainsi la formation de nouveaux radicaux hypothétiques.

Les processus précédents correspondent aux transformations *les plus simples* et les moins arbitraires qu'on puisse imaginer. On accepte volontiers l'idée que le rapprochement d'un radical ou d'un atome et d'une molécule saturée, provoque une perturbation profonde dans l'édifice moléculaire. On se représente facilement que le groupement HCO, dans le complexe ($CH_3CHO + CH_3$) qui existe pendant une durée extrêmement brève au moment de la collision, soit soumis à une attraction simultanée de la part des deux radicaux CH_3. Il paraît naturel qu'à la faveur de cette perturbation, la molécule saturée puisse se décomposer.

Comme nous l'avons fait remarquer à la fin du paragraphe précédent, du point de vue énergétique, on peut attendre que chacun des processus envisagés se fasse avec une faible énergie d'activation.

Parmi les quatre réactions proposées, quelles sont celles qu'il est raisonnable d'admettre ?

Le processus $2a'$ et $2b'$, ainsi que le couple $2a$ et $2b$, offrent la possibilité de chaînes de réaction ; pour chaque centre actif qui disparaît, un centre actif identique apparaît.

Si les réactions $2a$ et $2b$ jouaient un rôle important dans la réaction globale on devrait trouver dans les produits finaux des quantités notables d'éthane et d'hydrogène. Si ces processus ont lieu, ils n'interviennent donc qu'accessoirement.

Il reste les processus $2a'$ et $2b'$. Il est improbable que ces deux chaînes se poursuivent parallèlement. Il est en effet peu vraisemblable que les énergies d'activation de ces deux processus soient exactement les mêmes. C'est la réac

tion qui est liée à la plus faible énergie d'activation qui détermine pratiquement la réaction globale, à l'exclusion de l'autre. Etant donné que les expériences avec les miroirs de Plomb et que les expériences de ALLEN et SICKMANN ont mis en évidence la présence et l'importance du radical méthyle dans le développement de la réaction, nous ne retiendrons que le processus.

$$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CH_3.$$

VIII. Réactions de disparition des centres actifs. — Les considérations précédentes nous amènent à prévoir les trois possibilités suivantes de disparition des centres actifs :

$$3a)\ CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$
$$3b)\ CH_3 + H \rightarrow CH_4$$
$$3c)\ H + H \rightarrow H_2.$$

Etant donné la faible concentration des centres actifs, la probabilité de rencontre de deux centres actifs est très petite. Ce sont les réactions de « rupture de chaînes » qui se font rarement.

Les travaux théoriques des différents auteurs, et en particulier de J. FRANCK et de HERZFELD ([30]), ainsi que les expériences directes sur la combinaison des atomes d'hydrogène ([22]) montrent que le processus 3*c* ne peut se faire que par collision avec une troisième molécule ou avec une paroi. En phase gazeuse, la fréquence de cette réaction est donc encore beaucoup plus faible que celle des autres processus.

D'autre part, c'est une condition imposée par le calcul de l'ordre 3/2, que les radicaux entraînant la réaction principale (processus 2*a'*) se combinent deux à deux. Il faut donc retenir le processus 3*a*.

IX. Schéma proposé. — Le développement qui précède nous montre qu'il faut retenir les processus 1, 2*a'* et 3*a*. Pour avoir une représentation cohérente de la réaction, il faut également prévoir un processus de disparition des atomes d'hydrogène. Deux possibilités s'offrent à ce sujet ; ce sont les processus 2*b* et 3*b*. Etant donné que les collisions ($H + CH_3$) sont extrêmement rares comparativement aux chocs ($H + CH_3CHO$), nous retiendrons seulement le processus 3*b*.

En définitive, nous proposons le mécanisme suivant :

		Constante de vitesse	Énergie d'activation (en K cal.) (voir p. 111)
1)	$CH_3CHO \rightarrow CO + H + CH_3$	K_1	$E_1 = 70 \pm 3$
2)	$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4 + CH_3$ (chaîne)	K_2	$E_2 =$ de 9 à 26
3)	$H + CH_3CHO \rightarrow CO + H_2 + CH_3$	K_3	$E_3 =$ de 0 à 14
4)	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	K_4	$E_4 =$ de 0 à 20

Ce mécanisme rend compte de la nature des produits finaux (mélange équimoléculaire de CO et de CH_4). La réaction 2 présentant la possibilité d'une chaîne

de réaction, il est facilement explicable que l'hydrogène et l'éthane soient en quantités indécelables dans les produits de la réaction.

Le schéma rend compte de l'existence des radicaux libres (expériences avec les miroirs de Plomb, expériences de PATAT et SACCHSE). Il explique également qu'il soit suffisant d'introduire des radicaux CH_3 dans l'acétaldéhyde gazeuse pour provoquer la décomposition (expériences de ALLEN et SICKMANN). Pour ces expériences on peut prévoir et on observe l'ordre 1 en fonction de la concentration d'acétaldéhyde (voir p. 112).

Enfin il explique l'ordre 3/2 de la réaction.

Le calcul de l'équation de la vitesse est facile. Désignons par A, R et H les concentrations de l'acétaldéhyde, du radical méthyle et de l'hydrogène atomique. Conformément à la méthode développée précédemment, nous posons :

$$\text{vitesse} = \frac{d(CH_4)}{dt} = K_2 \cdot A \cdot R \cdot$$

Nous tirons la valeur de R, des équations suivantes :

$$\frac{dR}{dt} = K_1 A + K_3 A \cdot H - 2K_4 R^2 = 0$$

$$\frac{dH}{dt} = K_1 A - K_3 AH = 0$$

Nous aurons donc :

$$\frac{d(CH_4)}{dt} = K_2 \sqrt{K_1 / K_4} \cdot A^{3/2}$$

Il faut rappeler ici l'esprit dans lequel nous proposons ce schéma. Ce mécanisme ne prétend nullement être définitif. On le considérera comme une hypothèse de travail, dont le but est de résumer d'une façon simple l'état actuel de nos connaissances, et principalement de suggérer de nouvelles expériences. A cause de la difficulté et du caractère indirect des expériences de cinétique chimique, nous ne disposons pas encore d'un nombre suffisant d'éléments pour résoudre complètement le problème. Dans la discussion qui précède, il faut donc distinguer deux groupes d'arguments.

Comme nous l'avons montré, les faits observés nécessitent d'admettre un certain *type* de schéma. *C'est l'essentiel de notre conclusion.*

Ce schéma type se prête facilement à des nombreuses variantes parmi lesquelles une analyse très fine des produits de réaction, l'identification exacte des produits intermédiaires, et une connaissance plus sûre des caractéristiques (et particulièrement des énergies d'activation) des réactions élémentaires, permettront de choisir d'une façon mieux fondée. Le choix particulier que nous avons fait a été guidé par le souci de donner une interprétation *aussi simple que possible* des faits connus. Nous nous sommes également aidés à ce sujet, d'une série d'arguments accessoires qu'il était intéressant d'exposer mais qui demandent des vérifications expérimentales plus directes et plus précises. A ce groupe d'arguments nous en ajouterons un nouveau ; nous examinerons comment le schéma proposé rend compte des quelques données énergétiques que nous possédons.

X. Contrôle énergétique du schéma proposé. — Pour être acceptable, un schéma cinétique doit permettre de retrouver par le calcul l'énergie d'activation de la réaction. Comme nous l'avons montré dans la monographie consacrée aux conceptions actuelles de la cinétique chimique ([2]), on est malheureusement encore réduit dans cet ordre d'idées à des estimations assez vagues. Toutefois, ces considérations offrent un moyen supplémentaire d'investigation dans un domaine extrêmement complexe. On ne peut donc pas les négliger.

C'est de ce point de vue, et à partir des expériences relatées (voir p. 99) sur la vitesse de conversion du parahydrogène en présence d'acétaldéhyde, que Patat et Sacchse se sont placés pour discuter le schéma de Rice et Herzfeld. Patat et Sacchse concluent que la concentration mesurée des radicaux CH_3 et des atomes H est de beaucoup inférieure à celle qu'on attendrait d'un mécanisme par radicaux.

La façon qui nous parait la plus claire d'exposer la discussion de Patat et Sacchse est la suivante.

Pour interpréter les mesures, il faut envisager que la décomposition thermique du produit organique se fait en présence de H_2. Au mécanisme de la pyrolyse, on ajoutera donc le processus $CH_3 + H_2 \rightarrow H + CH_4$. Soit k' la constante de la vitesse de cette réaction ; son énergie d'activation d'après les travaux de F. O. Rice et de ses collaborateurs est : $E' = 23$ K cal. ([23]) ; le mécanisme de Rice et Herzfeld permet de calculer l'expression :

$$X = (H)\frac{(CH_3CHO)^{1/2}}{(H_2)} = \frac{k'}{k_3}\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$$

Pour les cinq expériences qui ont été faites (à 820° K), les valeurs mesurées de la concentration d'hydrogène atomique donnent en moyenne log. $X = -11$ [dans les unités définies précédemment (voir p. 101)] . En posant $E_1 = 70$ K cal, $E' = 23$ K cal, et en adoptant les valeurs $E_3 = 15$ K cal. et $E_3 = 8$ K cal. de Rice et Herzfeld, on calcule log. $X = -7{,}85$.

Le désaccord est sensible ; il explique la conclusion de Patat et Sacchse.

Etant donné qu'on ne connaît que l'ordre de grandeur de certaines énergies d'activation, il paraît plus logique de traiter le problème d'une manière inverse de celle de Patat et Sacchse. En admettant le schéma que nous avons proposé (voir p. 109), nous rechercherons quelles sont les valeurs des énergies d'activation inconnues qu'il faut adopter pour que les données énergétiques que nous possédons soient vérifiées. Si ces valeurs sont d'un ordre de grandeur *vraisemblable* nous serons en droit de considérer que, dans l'état actuel des choses, le schéma proposé est confirmé.

Le problème doit d'ailleurs être posé d'une façon plus générale. Les expériences de Patat et Sacchse ne sont pas les seules dont on puisse actuellement tirer des renseignements. Nous possédons trois sources différentes :

1° L'équation finale du schéma que nous avons proposé donne :

$$E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4) = 46 \pm 0{,}5 \text{ K cal.}$$

L'énergie d'activation de la réaction globale que nous avons mesurée est en effet égale à 46 ± 0,5 K cal ([24]).

2° Pour la décomposition de l'acétaldéhyde induite par l'azométhane, ALLEN et SICKMANN (voir p. 99) ont mesuré une énergie d'activation de 39,5 ± 1,5 K cal.

Pour ces expériences, notre schéma fournit l'interprétation suivante :

(6) $$CH_3 - N = N - CH_3 \rightarrow 2CH_3 + N_2$$

(2) $$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + CH_3$$

(4) $$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

Soit, dans la notation que nous employons, K_6 la constante de vitesse et E_6 l'énergie d'activation du processus (6). De ce schéma, on tire pour la vitesse de la réaction :

$$-\frac{d(CH_3CHO)}{dt} = K_2\sqrt{K_6/2K_4}(CH_3CHO)(CH_3 - N_2 - CH_3)^{1/2}$$

Les expériences confirment l'ordre 1 en fonction de la concentration d'acétaldéhyde.

Nous disposons donc d'une seconde relation :

$$E_2 + \frac{1}{2}(E_6 - E_4) = 39{,}5 \pm 1{,}5 \text{ K cal.}$$

3° Pour interpréter les expériences de PATAT et de SACCHSE, nous ajouterons à notre schéma le processus :

(5) $$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$$

Soit K_5 la constante de vitesse et E_5 l'énergie d'activation de ce processus. Le calcul de la concentration des atomes H donne :

(H) $$\frac{(CH_3CHO)^{1/2}}{(H_2)} = \frac{K_5}{K_3}\sqrt{\frac{K_1}{K_4}}$$

Soit X le premier terme de l'expression précédente. Les données et les résultats des cinq expériences qui ont été faites (à 820°K) donnent en moyenne log X = — 11 ± 0,65 ; l'unité de concentration étant une mole dans 22,4 litres aux conditions normales et l'unité de durée étant la seconde. En posant : $10^9 10^{-E/4,6T}$ pour les constantes bimoléculaires, et : $10^{14} \cdot 10^{-E/4,6T}$ pour le processus monomoléculaire (voir p. 101), nous avons :

$$9 - \frac{E_5}{4{,}6T} - 9 + \frac{E_3}{4{,}6T} + 7 - \frac{1}{2}\frac{E_1}{4{,}6T} - 4{,}5 + \frac{1}{2}\frac{E_4}{4{,}6T} = -11 \pm 0{,}65$$

D'où la troisième relation :

$$E_5 - E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4) = 51 \pm 2{,}5 \text{ K cal.}$$

Parmi les six énergies d'activation qui figurent dans les relations précédentes, nous connaissons :

1° $E_1 = 70 \pm 3$ K cal, d'après les mesures de F. O. Rice et Johnston (voir p. 199).

2° $E_5 = 23$ K cal *, d'après les travaux de F. O. Rice et de son école ([23]).

3° $E_6 = 51$ Kcal. On a en effet des raisons de croire que la décomposition thermique de l'azométhane se fait exclusivement suivant le processus (6) ([7,8,31]) ; ainsi l'énergie d'activation de cette réaction mesurée par Ramsperger ([26]), serait celle du processus (6) lui-même.

En remplaçant E_1, E_5 et E_6 par les valeurs numériques précédentes on obtient les relations suivantes :

I $\quad E_2 - \frac{1}{2} E_4 = (46 \pm 0{,}5) - (35 \pm 1{,}5) = 11 \pm 2$ K. cal.

II $\quad E_2 - \frac{1}{2} E_4 = (39{,}5 \pm 1{,}5) - (25{,}5 \pm 0{,}5) = 14 \pm 2$ K. cal.

III $\quad E_3 + \frac{1}{2} E_4 = (23 \pm 3) + (35 \pm 1{,}5) - (51 \pm 2{,}5) = 7 \pm 7$ K. cal.

Les expériences sur l'acétaldéhyde pure et sur l'acétaldéhyde mélangée d'azométhane se confirment donc les unes les autres d'une façon très satisfaisante. Nous réunirons les équations I et II en posant : $E_2 - \frac{1}{2} E_4 = 12{,}5 \pm 3{,}5$ K cal.

Au total nous possédons deux relations pour calculer les trois inconnues E_2, E_3 et E_4. Une solution exacte n'est pas possible. Mais en adoptant pour E_4 une valeur comprise entre 0 et 20 K cal. (voir p. 101 en haut de la page), on obtient pour E_2 une valeur comprise entre 9 et 26 K cal., et pour E_3 une valeur comprise entre 0 et 14 K cal. Il serait vain de vouloir donner des valeurs plus précises aux énergies que nous cherchons à évaluer.

Notre but est atteint. Le schéma proposé permet d'attribuer aux énergies d'activation inconnues des valeurs *très vraisemblables*, d'après ce que nous savons sur l'ordre de grandeur des énergies d'activation des réactions mettant en jeu des atomes ou des radicaux libres (voir p. 101). *Du point de vue énergétique, le mécanisme proposé est donc confirmé.* Toutes les hypothèses qui sont à la base des calculs ne permettent sans doute pas de formuler une conclusion sans réserve. Toutefois il serait étrange que cette confirmation provienne seulement d'une série de coïncidences.

XI. Interprétation du mécanisme pour le cours entier de la réaction. Influence sur la vitesse des produits de la réaction. — Rice et Herzfeld se sont

(*) Hartel et Polanyi ([25]) ont attribué une énergie d'activation de 8 K cal. à cette réaction. Cette valeur paraît très basse. On s'expliquerait très mal, en admettant cette valeur, que les radicaux CH_3 puissent subsister en présence d'hydrogène, alors que les expériences avec les miroirs de Plomb montrent que dans l'hydrogène la durée de vie du radical méthyle est notable.

préoccupés de rendre compte de l'ordre 3/2, c'est-à-dire de l'ordre en fonction des vitesses initiales de la réaction. Jusqu'ici nous nous sommes également intéressés exclusivement à ce problème. Nous allons faire un pas de plus dans l'interprétation de la réaction, en expliquant l'action retardatrice que nous avons observée ([27]) des produits finaux. Il s'agit donc d'expliquer l'existence d'un ordre en fonction du temps différent de l'ordre 3/2.

Le radical méthyle et l'hydrogène atomique réagissent-ils sur les produits finaux de la décomposition ($CO + CH_4$) ?

Les réactions avec CO sont peu vraisemblables. Le passage de l'oxyde de carbone de l'état normal (atome C divalent) à l'état excité $a^3\Pi$ (atome C tétravalent) nécessite une énergie considérable (96,5 K cal.). D'autre part, les collisions de CO avec H ou CH_3, qui sont les seules à envisager (les triples chocs étant extrêmement rares), ne peuvent pas donner naissance à une molécule saturée stable.

Pour le méthane, le processus $CH_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3$, s'il a lieu, n'intervient pas du point de vue cinétique. Quant au processus $H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$, Geib et Harteck ([28]) ont montré directement et avec une précision de 1 ‰ qu'il ne se fait pas.

En définitive, il est improbable que les produits finaux réagissent d'une façon sensible au point de vue cinétique avec les centres actifs. Mais d'un autre côté, il faut prévoir que les molécules CH_4 ou CO puissent intervenir par collisions, comme les molécules CH_3CHO elles-mêmes, dans l'activation et dans la désactivation de la molécule d'acétaldéhyde.

En ajoutant au mécanisme de réaction que nous avons développé (voir p. 109) le mécanisme de l'activation, nous obtenons le schéma général suivant, qui doit rendre compte non seulement des phénomènes accompagnant le début de la réaction mais aussi du cours tout entier de la décomposition. Dans ce schéma, nous désignons par une astérique la molécule activée d'acétaldéhyde ; nous affecterons de l'indice prime (′) les constantes des processus d'activation et de l'indice seconde (″) les constantes des processus de désactivation.

		Constante de vitesse
(I*a*)	$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CHO^* + CH_3CHO$	α'
(I*b*)	$CH_3CHO^* + CH_3CHO \rightarrow 2CH_3CHO$	α''
(II*a*)	$CH_3CHO + CO \rightarrow CO + CH_3CHO^*$	β'
(II*b*)	$CH_3CHO^* + CO \rightarrow CO + CH_3CHO$	β''
(III*a*)	$CH_3CHO + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3CHO^*$	γ'
(III*b*)	$CH_3CHO^* + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3CHO$	γ''
(1)	$CH_3CHO^* \rightarrow CH_3 + H + CO$	χ
(2)	$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4 + CH_3$	K_2
(3)	$H + CH_3CHO \rightarrow CO + H_2 + CH_3$	K_3
(4)	$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	K_4

Les processus marqués d'un chiffre arabe sont répétés de la page 109, avec

l'unique différence que le processus (1) fait intervenir ici une molécule activée. Le processus (1) de notre premier schéma correspond à l'ensemble des processus I*a*, I*b*, et 1 de ce schéma. Les autres processus restent inchangés, les réactions des centres actifs se faisant directement avec la molécule normale d'acétaldéhyde.

Pour simplifier l'écriture, désignons par A, A*, B et C les concentrations des forme normale et activée de CH_3CHO, les concentrations de CO et de CH_4. En appliquant à ce schéma général la méthode de calcul précédemment développée, on obtient :

$$\text{vitesse de réaction} = \frac{d(CH_4)}{dt} = K_2\sqrt{\frac{\gamma}{K_4}.A^*.A}$$

et

$$A^* = \frac{A(\alpha'A + \beta'B + \gamma'C)}{\chi + \alpha''A + \beta''B + \gamma''C}.$$

Les constantes des processus de désactivation sont considérablement plus grandes que le terme χ, qui représente la durée de vie moyenne de la molécule activée ; ce dernier terme est donc négligeable. En transformant légèrement l'expression de A(*), nous obtenons en définitive :

$$\text{vitesse de réaction} = \frac{d(CH_4)}{dt} = K_2\sqrt{\frac{K_1}{K_4}}\left(\frac{A + \frac{\beta'}{\alpha'}B + \frac{\gamma'}{\alpha'}C}{A + \frac{\beta''}{\alpha''}B + \frac{\gamma''}{\alpha''}C}\right)^{1/2}.\ A^{3/2}.$$

Les coefficients $b' = \beta''/\alpha'$ et $c' = \gamma'/\alpha'$ représentent respectivement l'efficacité des chocs $CH_3CHO + CO$ et des chocs $CH_3CHO + CH_4$ à l'activation de la molécule d'acétaldéhyde, comparée à l'efficacité des collisions de deux molécules d'acétaldéhyde entre elles. D'une manière analogue, $b'' = \beta''/\alpha''$ et $c'' = \gamma''/\alpha''$ désignent les efficacités de CO et de CH_4 à la désactivation de l'acétaldéhyde.

Nos résultats ([27]) s'adaptent d'une façon satisfaisante à cette interprétation. En mesurant la vitesse de décomposition de l'acétaldéhyde sur des mélanges artificiels de compositions variables d'acétaldéhyde, d'oxyde de carbone et de méthane, on obtient approximativement (**) : $b' = c' = 0{,}06$ et $b'' = c'' = 0{,}33$. Autrement dit, en admettant que tous les chocs $CH_3CHO^* + CH_3CHO$ amènent la désactivation, il y a 33 pour cent des chocs $CH_3CHO^* + CO$ ou $CH_3CHO^* + CH_4$ qui provoquent le même phénomène. De même, en supposant efficaces toutes les collisions de deux molécules d'acétaldéhyde entre elles, il y a seulement 6 pour cent des chocs de la molécule CH_3CHO avec CO ou CH_4 qui sont capables d'activer les molécules d'acétaldéhyde.

(*) Nous rappellons qu'on a $K_1 = \frac{X\alpha'}{\alpha''}$ (voir note au bas de la page 101).

(**) Les mesures ne sont pas susceptibles d'une grande précision.

Cette plus grande efficacité des molécules des produits finaux à la désactivation qu'à l'activation de l'acétaldéhyde se manifeste par un effet retardateur des produits finaux sur la vitesse de la réaction. Pour les expériences sur l'acétaldéhyde pure, les données précédentes permettent d'attendre l'existence de deux ordres pour la réaction : l'ordre 1,5 en fonction des vitesses initiales ($B = C = 0$), et l'ordre 1,8 en fonction du temps. Nos résultats sont en bon accord avec ces considérations ([27]).

XII. Conclusion. — L'ordre 3/2 en fonction des vitesses initiales de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde gazeuse est interprétable d'une façon simple et cohérente, par un mécanisme attribuant à des radicaux libres le rôle essentiel dans la réaction, et obéissant d'autre part à certaines règles précises que nous avons exposées.

Ce schéma-type se prête facilement à de nombreuses modifications de détail conduisant toutes au même résultat. Seules de nouvelles connaissances expérimentales et théoriques permettront de choisir avec quelque certitude parmi les différentes possibilités. En préférant l'une d'elles (schéma de la p. 109), nous avons été guidé par le souci de représenter de la façon la plus simple l'ensemble des faits actuellement connus.

Ce schéma, comme celui de Rice et Herzfeld, rend compte de l'ordre 3/2, de la nature et de la décomposition du gaz recueilli en fin d'expérience, de l'existence des radicaux libres, de l'importance du radical méthyle dans le développement de la réaction, de l'ordre 1 en fonction de la concentration de l'acétaldéhyde pour la décomposition induite par l'azométhane. En plus, il est en accord du point de vue énergétique avec nos connaissances les plus récentes à ce sujet ; il explique les estimations qui ont été faites de la concentration des radicaux libres. Enfin, en admettant que les molécules des produits finaux participent, comme les molécules CH_3CHO elles mêmes, à l'activation et plus fortement à la désactivation de l'acétaldéhyde, on peut donner au mécanisme proposé une forme générale permettant de représenter non seulement le début mais encore le cours tout entier de la décomposition. On explique ainsi l'existence d'un ordre double (ordre en fonction des vitesses initiales et ordre en fonction du temps) pour la réaction.

Etant donné l'état actuel de la cinétique chimique, la difficulté et le caractère indirect des expériences, il convient de n'accepter ce mécanisme que comme une hypothèse du travail, d'ailleurs extrêmement utile. Ainsi considérée cette hypothèse est très satisfaisante : elle est simple ; aucun fait connu n'est en contradiction avec elle ; elle suggère enfin toute une série de nouvelles expériences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. O. Rice et Herzfeld. — *J. Am. Chem. Soc.* (56), **1934**. p. 284.
(2) Voir M. Letort. *Conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques.* Coll. Ac. Scient. (Hermann Ed.). n° 509
(3) F. O. Rice, Johnston et Evering. — *J. Am. Chem. Soc.* (54), **1932**, p. 3529.
(4) Paneth et Hofeditz. — *Ber.* (62), **1929**, p. 1335 ; Paneth et Lautsch, *ibid.* (64), **1931**, p. 2702
(5) Paneth. — *Trans. Far. Soc.* (30), **1934**, p. 179.
(6) F. O. Rice et Johnston. — *J. Am. Chem. Soc.* (56), **1934**, p. 214.
(7) Leermakers. — *J. Am. Chem. Soc.* (56), **1934**, p. 1537.
(8) Allen et Sickmann. — *J. Am. Chem. Soc.* (56), **1934**, p. 2033 ; (56), **1934** p. 1251.
(9) Leermakers. — *J. Am. Chem. Soc.* (55), **1933**, p. 3499 ; (55), **1933** p. 4508.
(10) Patat et Sacchse. — *Z. Elektrochem.* (41), **1935**, p. 493 ; *Z. physik. Chem.*, (31B), **1935**, p. 105.
(11) Geib et Harteck. — *Z. physik. Chem.* (15B), **1931**, p. 116.
(12) Zeise. — *Z. Elektrochem.* (40), (**1934**), p. 885.
(13) F. O. Rice. — *J. Am. Chem. Soc.* (53), **1931**, p. 1959. *Trans. Far. Soc.* (30). **1934**, p. 152.
(14) Voir Polanyi, «*Atomic Reactions.*» Williams et Norgate Ed. London **1933**,
(15) London. — *Sommerfeld Festband* **1928**, p. 104 ; Eyring et Polanyi. *Z. physik. Chem.* (12B) **1931**, p. 279.
(16) Kassel. — « *Kinetics of Homogeneous gas Réactions* », New York **1932**, p. 238 ; Bodenstein. *IXe Congrès. intern. quimica. pura y applic.* (2) **1934**.
(17) Barak et Style. — *Nature* (135), **1935**, p. 307.
(18) Grimm et Wolff. — *Handb. der Physik*, 2e ed., Springer Ed. **1933**, p. 1004.
(19) W. Lasareff. — *Physica* (2), **1935**, p. 737 ; (3) **1936**, p. 61.
P. Goldfinger et W. Lasareff. — *Nature* (135), **1935**, p. 1077.
B. Rosen. — *ibid.* (136), **1935**, p. 226.
P. Goldfinger, W. Lasareff et B. Rosen. — *C. R.* (201), **1935**, p. 958.
(20) V. Henri. — *C. R.* (199), **1934**, p. 848.
(21) P. Goldfinger, W. Lasareff et Letort. — *C. R.* (200), **1935**, p. 1593.
(22) Voir par exemple Smallwood. — *J. Am. Chem. Soc.* (56), **1934**, p. 1542 ; Steiner. *Trans. Far. Soc.* (31), **1935**, p. 623.
(23) F. O. Rice. — *J. Am. Chem. Soc.* (56), **1934**, p. 488.
(24) Voir chap. V.
(25) Hartel et Polanyi. — *Z. physik. Chem.* (11B), **1931**, p. 97.
(26) Ramsperger. — *J. Am. Chem. Soc.* (49), **1927**, p. 912.
(27) Voir chap. VI.
(28) Voir Bonhoeffer et Harteck. — «*Grundlagen der Photochemie.*» Steinkopff. Leipzig, **1933**, p. 215.
(29) Audubert. — *J. Chim. phys.* (33), **1936**, p. 507.
(30) Voir Kassel. — « *Kinetics of homogeneous gas réactions* » New York **1932** Chap. III et IV
(31) O. K. Rice et Sickmann. — *J. Chem. Physics*, (4) **1936** p. 239, 242, 608.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Il était nécessaire comme introduction à ce travail d'exposer l'état actuel de la cinétique chimique. Le problème étant vaste, des raisons matérielles nous ont obligés à publier cet exposé à part. (*Conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques*. Coll. Actual. Scient. Hermann, éd., nº 509 et 510. 1937)

Le présent travail se rapporte à l'étude expérimentale de la décomposition thermique homogène de l'acétaldéhyde en phase gazeuse. Cette réaction offre des conditions relativement simples *à l'étude du mécanisme intime* d'une réaction chimique. Ce problème présente donc un intérêt général : il a fait l'objet de nombreux travaux dans ces dernières années.

Nos résultats sont les suivants :

1) L'acétaldéhyde se décompose en un mélange équimoléculaire : $CO + CH_4$; la vitesse de la réaction peut donc être suivie manométriquement. Dans notre technique, la température est maintenue constante à $\pm$ 0,2ºC pour les tempéraures de l'ordre de 500ºC ; la pyrolyse s'effectue rigoureusement à l'abri de l'air.

2) Pour représenter nos expériences nous employons une méthode nouvelle, dérivée de la méthode différentielle de Van't Hoff. Ce procédé, dont il serait utile de généraliser l'emploi, permet de résumer par 3 chiffres d'une façon *exacte* et *complète* chacune des expériences.

3) Nous montrons ainsi que la décomposition étudiée obéit à un ordre *double*.

Pour les vitesses initiales, la réaction admet un ordre (ordre « vrai ») $n_0 = 3/2$, pour toute la zône des pressions actuellement explorée (de 0,2 à 1.200 mm. Hg.). Ce résultat est très net ; du point de vue cinétique, il doit être considéré comme le plus important de ceux que nous possédons.

Chaque expérience examinée séparément obéit à un ordre n « en fonction du temps » qui varie irrégulièrement d'une expérience à l'autre entre des limites nettement plus écartées que celles de la précision des mesures. Etant donné les difficultés de cette mesure, il faut se contenter actuellement à ce sujet d'une valeur moyenne dérivant d'un grand nombre d'expériences (151 déterminations). Pour un récipient à paroi « empoisonnée », n est généralement égal à $1,8 \pm 0,2$; les valeurs extrêmes sont 1,5 et 2,3. Ce caractère mal défini de l'ordre n est une objection grave (qu'il fallait établir) aux interprétations basées sur cette grandeur ou sur une grandeur dérivée.

4) En recalculant suivant notre méthode les résultats de nos prédécesseurs [Hinshelwood et Hutchinson (1926), Kassel (1930), Fletcher et Hinshel-

WOOD (1933)], nous montrons que toutes ces recherches (la nôtre y compris), dont les résultats sont apparemment divergents, se confirment les unes les autres. En particulier, la concordance est excellente entre les résultats de FLETCHER et HINSHELWOOD et les nôtres.

5) Des expériences sur les mélanges artificiels de CH_3CHO, CO et CH_4, mettent en évidence l'influence retardatrice des produits finaux sur la vitesse de la décomposition. Cet effet explique l'existence d'un ordre double pour la réaction ; il s'interprète quantitativement en admettant la participation des molécules CO et CH_4 à l'activation et plus fortement à la désactivation de la molécule CH_3CHO.

6) L'ensemble de nos mesures est résumé par une relation mathématique, basée sur la théorie générale de l'activation par collisions (équation p. 115). Nous proposons également une formule empirique plus simple (équation 4, p. 43).

7) L'énergie d'activation de la réaction, déterminée entre 473,5 et 577,5°C, est de 46 $\mp$ 0,5 Kcal. Contrairement à l'opinion, d'ailleurs mal fondée, de FLETCHER et HINSHELWOOD, cette énergie est indépendante de la concentration.

8) Nous montrons que des traces d'oxygène entraînent une perturbation considérable dans l'allure de la décomposition ; par exemple, pour 477° C et 225 mm. Hg. d'acétaldéhyde, il suffit de 1 volume de O_2 dans 100.000 volumes de CH_3CHO, pour doubler la vitesse initiale. L'analyse de ce phénomène montre qu'au sein d'une vapeur facilement oxydable comme CH_3CHO et vers 500°C, l'oxygène ne disparaît pas immédiatement. Nous avons observé que son action peut subsister pendant 2 à 13 minutes et provoquer la décomposition de 700 à 4000 molécules de CH_3CHO pour une molécule de O_2 suivant les conditions. Ces observations ont été confirmées récemment par VERHOEK, au laboratoire d'HINSHELWOOD.

9) Il s'agissait donc de savoir si la réaction thermique n'est pas toujours dûe à des traces indécelables d'oxygène. Nous avons déterminé la limite inférieure de sensibilité de la décomposition à l'oxygène. Nous montons ainsi que tous les résultats précédemment décrits se rapportent à la réaction thermique pure.

10) L'action de O_2 marque une relation étroite entre le mécanisme de la pyrolyse, sur lequel nous sommes quelque peu renseignés, et le mécanisme de l'oxydation qui est actuellement presque complètement inconnu. L'étude d'ailleurs délicate de ce phénomène est donc intéressante. L'analyse quantitative de l'influence des concentrations et de la température fournit dès à présent différents renseignements sur le mécanisme de la réaction par chaînes provoquée par l'oxygène.

11) Pour la pyrolyse pure, nous discutons la théorie de la « pluralité distincte des états activés ». Cette théorie, proposée par FLETCHER et HINSHELWOOD dans le cas de l'acétaldéhyde, a pris par la suite une certaine importance en cinétique chimique. Nous montrons que cette interprétation n'est pas expérimentalement fondée, et qu'elle n'est pas satisfaisante théoriquement.

12) Nous proposons pour expliquer la décomposition thermique de l'acétal-

déhyde un mécanisme où le rôle essentiel est attribué au radical libre CH_3. La présence de ce radical et son importance dans le développement de la réaction ont d'ailleurs été confirmés directement par l'expérience. Le schéma proposé (p. 109), constitue une hypothèse du travail satisfaisante ; il est simple, il explique sans exception tous les faits actuellement connus, il suggère enfin de nouvelles expériences.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION. — La cinétique de la décomposition thermique des vapeurs organiques. Cas de l'acétaldéhyde. Raisons, objet et plan de cet exposé 1

I. — Généralités 1
II. — Le problème moderne de la décomposition thermique des vapeurs organiques 2
III. — Décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde 3
IV. — État du problème en 1933 3
V. — Plan et Objet de l'exposé 5
Bibliographie 6

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE DES EXPÉRIENCES

I. — Appareil de décomposition thermique 7
II. — Le four 8
III. — Détermination de la température 8
IV. — Système thermostatique 10
V. — Préparation de l'acétaldéhyde débarrasée d'oxygène 11
A. — Préparation de l'acétaldéhyde 12
B. — Rectification de l'acétaldéhyde 12
C. — Élimination de l'air dissous dans l'acétaldéhyde 13
D. — Introduction de l'acétaldéhyde dans l'appareil de décomposition thermique (à l'abri de l'air) 14
VI. — Préparation de l'oxygène 14
VII. — Préparation de l'oxyde de carbone (privé d'oxygène) 14
VIII. — Analyse des gaz 15
Bibliographie 15

CHAPITRE II

JUSTIFICATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE EMPLOYÉE (PART HÉTÉROGENE DE LA RÉACTION

I. — Premières observations : Hinshelwood et collaborateurs, Kassel 16
II. — Observations personnelles 17
III. — Observations de Travers et Seddon 17
IV. — Analyse des produits de la réaction 18
V. — Travail de Winkler et Hinshelwood 19
VI. — Conclusion 20
Bibliographie 21

CHAPITRE III

DÉFINITION ET DÉTERMINATION DES DEUX ORDRES D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

I. — Vitesse de réaction 22
II. — Ordre d'une réaction (définition moderne) 22
III. — Méthodes classiques de détermination de l'ordre. Critique de ces méthodes 23
IV. — Extension de la méthode différentielle 26
V. — Co-existence de deux ordres pour la même réaction 27
VI. — Exemples de détermination de l'ordre n (en fonction du temps). Précision de cette mesure 28
VII. — Résumé 32
Bibliographie 32

CHAPITRE IV

LES ORDRES DE LA RÉACTION

I. — Ordre n en fonction du temps 33
II. — Ordre n_0 en fonction des vitesses initiales ou ordre « vrai » 41
III. — Loi formelle générale de la réaction 42
IV. — Étude comparative de l'ensemble des résultats connus 44
a) Résultats de Fletcher et Hinshelwood 44
b) Résultats de Kassel 46
c) Résultats de Hinshelwood et Hutchinson 48
d) Conclusion 48
Bibliographie 49

CHAPITRE V

ÉNERGIE D'ACTIVATION DE LA RÉACTION

I. — Loi physique utilisée 50
II. — Variation de la constante de vitesse avec la température 50
III. — Calcul de l'énergie d'activation et de la constante d'action. Calcul d'erreur 52
IV. — Lois formelles de la réaction 54
V. — Comparaison des résultats précédents aux résultats de nos prédécesseurs 55
a) Travail de Hinshelwood et Hutchinson 55
b) Travail de Fletcher et Hinshelwood 56
c) Conclusion 60
Bibliographie 61

CHAPITRE VI

INFLUENCE DES PRODUITS DE LA RÉACTION SUR LA VITESSE DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE L'ACÉTALDÉHYDE

I. — Interprétation de l'existence d'un ordre double 62
II. — Expériences 62
III. — Résultats 63
IV. — Interprétation des résultats 66

V. — Calcul des coefficients b' et b'' 66
VI. — L'ordre n d'après l'équation 6 68
VII. — Résumé 70
Bibliographie 70

CHAPITRE VII

INFLUENCE DES TRACES D'OXYGÈNE SUR LA VITESSE DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE L'ACÉTALDÉHYDE

I. — Considérations générales 71
II. — Mode opératoire 72
III. — Allure caractéristique des expériences en présence de traces d'oxygène 73
IV. — Influence de la teneur en oxygène. Limite inférieure de sensibilité de la réaction à l'oxygène 76
V. — Influence de la concentration d'acétaldéhyde 81
VI. — Influence de la température 82
VII. — Confirmation de nos résultats 84
VIII. — Interprétation des résultats 84
Bibliographie 86

CHAPITRE VIII

DISCUSSION DU MÉCANISME DE LA RÉACTION (PREMIÈRE PARTIE). DISCUSSION DE LA THÉORIE DE FLETCHER ET HINSHELWOOD

I. — Généralités 87
II. — Exposé de la théorie 87
III. — Critique de cette interprétation 89
a) du point de vue expérimental 89
b) du point de vue mathématique 91
c) du point de vue physique 93
d) La théorie est exclusivement basée etc 93
IV. — En résumé 94
Bibliographie 96

CHAPITRE IX

DISCUSSION DU MÉCANISME DE LA RÉACTION (DEUXIÈME PARTIE). INTERPRÉTATION DE LA RÉACTION PAR UN SCHÉMA FAISANT INTERVENIR DES RADICAUX LIBRES.

I. — Généralités 97
II. — Preuves expérimentales de l'existence des radicaux libres dans la décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde 97
III. — Le schéma de F. O. Rice et Herzfeld 100
IV. — Les schémas « par radicaux libres » 104
V. — Principes généraux permettant d'expliquer l'ordre 3/2 105
VI. — L'acte primaire de la réaction 106
VII. — Réactions des centres actifs avec la molécule d'acétaldéhyde 108
VIII. — Réactions de disparition des radicaux 109

IX. — Schéma proposé 109
X. — Contrôle énergétique du schéma proposé 111
XI. — Interprétation du mécanisme pour le cours entier de la réaction. Influence sur la vitesse des produits de la décomposition 113
XII. — Conclusion 116
Bibliographie 117
Résumé et conclusions 118
Table des Matières 121

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LE PHÉNOMÈNE DE PRÉDISSOCIATION

Vu et approuvé :
Paris, le 4 Février 1937.
Le Doyen de la Faculté des Sciences
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
S. CHARLÉTY.

Saint-Amand (Cher). — Imp. R. Bussière. — 25-3-1937.